

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ РЕСПУБЛИКИ МОЛДОВА

На правах рукописи

УДК: 621.315.592

КУЗНЕЦОВА СНЕЖАНА

**ИЗУЧЕНИЕ ФИЗИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ В КРИСТАЛЛАХ
И ТОНКИХ СЛОЯХ $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ И
ГЕТЕРОПЕРЕХОДАХ НА ИХ ОСНОВЕ**

134.01 – ФИЗИКА И ТЕХНОЛОГИЯ МАТЕРИАЛОВ

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени доктора физических наук

КИШИНЕВ 2015

Диссертация выполнена на кафедре «Прикладная Физика и Информатика» и в научно-исследовательской лаборатории «Физика Полупроводников» Государственного Университета Республики Молдова.

Научный руководитель:

Гашин Петр, доктор хабилитат физ.-мат. наук, профессор, Лауреат Государственной Премии, МолдГУ

Официальные оппоненты:

Георгица Евгений, доктор хабилитат физ.-мат. наук, зав. кафедрой «Теоретической и экспериментальной физики», ТГУ

Йову Михаил, доктор хабилитат физ.-мат. наук, доцент, руководитель лаборатории, ИПФ АН РМ

Состав специализированного научного совета:

Симашкевич Алексей, председатель, доктор хабилитат физ.-мат. наук, профессор, академик, ИПФ АН РМ

Щербан Дормидонт, ученый секретарь, доктор хабилитат физ.-мат. наук, профессор, ИПФ АН РМ

Недеогло Дмитрий, доктор хабилитат физ.-мат. наук, профессор, МолдГУ

Русу Эмиль, доктор хабилитат технических наук, конференциар, ИЭИН “Д. Гицу” АН РМ

Клюканов Александр, доктор хабилитат физ.-мат. наук, профессор, МолдГУ

Дороган Валериан, доктор хабилитат физ.-мат. наук, профессор, руководитель лаборатории, ТУМ

Защита состоится **06. 05. 2015** г. в **15⁰⁰** часов на заседании Специализированного Учёного Совета D30.134.01-03 при Государственном Университете Республики Молдова по адресу: ул. А.Матеевич 60, MD-2009, г. Кишинёв, Республика Молдова

С диссертацией и авторефератом можно ознакомиться в библиотеке Государственного Университета Республики Молдова и на web странице Национального Совета по Аккредитации и Аттестации (www.cnaa.md)

Автореферат разослан 31.03.2015.

Учёный секретарь

Специализированного Учёного Совета D30.134.01-03,
доктор хабилитат физ.- мат. наук, профессор

Щербан Д.

Научный руководитель,

доктор хабилитат физ.-мат. наук, профессор

Гашин П.

Автор

Кузнецова С.

© Кузнецова Снежана, 2015

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы.

Одной из актуальных проблем современного общества является экология и загрязнение окружающей среды. Принимая во внимание интенсивное использование и, как следствие, очень быстрое истощение природных ресурсов, традиционных источников энергии, большое внимание в последнее время уделяется превращению солнечной энергии в электрическую.

Решением этой проблемы является использование преобразователей энергии на базе солнечных элементов из кремния и соединений группы A^3B^5 [1]. Также среди полупроводниковых соединений перспективными в этом направлении являются A^2B^6 . Теоретические расчеты и экспериментальные исследования демонстрируют, что как соединение A^2B^6 идеальным материалом является теллурид кадмия, который, имея энергию запрещенной зоны 1,5 эВ, может обеспечить КПД 27,5 % [2]. Перспективой разработки солнечных элементов на базе полупроводниковых материалов A^2B^6 , для которых характерна большая скорость рекомбинации на поверхности, являются гетеропереходы. Полупроводник с большой запрещенной зоной играет роль «окна» и защищает фотоактивную область солнечного элемента от действия поверхностных состояний.

Перечисленным требованиям удовлетворяют трехкомпонентные соединения $MnTe$ - $CdTe$. Этот вид сплава образует ряд твердых растворов типа $Cd_{1-x}Mn_xTe$ ($0 < x < 1$) структуры цинковой обманки, который составляет часть класса материалов, называемых «полумагнитными полупроводниками» или «разбавленными полупроводниками».

Наличие ионов Mn в кристаллической решетке $CdTe$ приводит к ряду новых электрических, фотоэлектрических, оптических и магнитных свойств. При формировании этих твердых растворов сохраняется кубическая форма кристаллической решетки теллурида кадмия, однако постоянная кристаллической решетки меняется, уменьшаясь от 6,48 Å для $CdTe$ до 6,40 Å для $Cd_{0,5}Mn_{0,5}Te$ [3].

Аналогичность симметрии решетки приводит к аналогии структуры энергетических зон, в отличие от правила отбора, которое определяет вероятность электронных переходов в симметричных точках зоны Бриллюэна.

Этот состав удобен тем, что позволяет требуемым образом варьировать ширину запрещенной зоны [4], при этом атомы Mn обычно занимают узлы кристаллической решетки, не выходят в междоузлия [5] и образуют «идеальный» полупроводниковый

раствор, что обусловило использование $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ для создания барьерных структур в двумерных полупроводниковых структурах [6]. Наиболее детально этот материал исследовался как объект с ярко выраженными магнитными свойствами благодаря уникальной возможности получать в данной системе образцы с независимо регулируемыми концентрациями подвижных носителей заряда и магнитных атомов в решетке [4,5].

Ширина запрещенной зоны этих составов медленно увеличивается от 1,5 эВ для CdTe ($x=0$) до 2,25 эВ для состава $\text{Cd}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{Te}$. Постоянная кристаллической решетки и коэффициент теплового расширения полупроводника – это два основных параметра, которые определяют перспективу технического использования материала. В соответствии с рентгенограммой составов ряда твердых растворов $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ постоянная кубической решетки с увеличением концентрации Mn уменьшается примерно на 8 %, классифицируя эти материалы в группу полупроводников широкого использования для изготовления многослойных структур и поверхностей.

В последнее десятилетие исследования теллурида кадмия – марганца приобрели дополнительный интерес в связи с попытками реализовать приборы «спинтроники» [7]. Указанные возможности, которыми потенциально обладает этот материал, делают его перспективным для таких применений.

Цель и объекты исследования.

Цель работы заключается в комплексном исследовании электрических, оптических и люминесцентных свойств кристаллов и тонких слоев $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$, определение зонной структуры, электрических и фотоэлектрических параметров в зависимости от состава и типа примеси, определение механизмов токопрохождения и фотовольтаического эффекта в гетеропереходах $n\text{CdS-pCd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$. Для выполнения поставленной цели были сформулированы следующие задачи:

- Исследование электрических, оптических и фотолюминесцентных свойств кристаллов $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ ($0 < x \leq 0,5$) в области температур 78К – 400 К.
- Изучение механических и магнитных свойств кристаллов $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$.
- Изучение влияния термического отжига в парах Cd, Te и легирования медью на электрофизические и люминесцентные свойства $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$.
- Подбор технологии получения тонких пленок $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ и ГП на их основе и изучение их оптоэлектронных свойств.

- Получение гетеропереходов nCdS-pCd_{1-x}Mn_xTe и nCdTe-pCd_{1-x}Mn_xTe и изучение их электрических и фотоэлектрических свойств.

Научная новизна полученных результатов.

- Из анализа спектров отражения кристаллов Cd_{1-x}Mn_xTe ($x = 0,01 \div 0,5$) в области энергий 6,2÷1,0 эВ при 78К и 293 К определены энергетические интервалы между краями валентной зоны и зоны проводимости в точках Г, L и X в зависимости от состава.
- Из анализа оптических функций $\varepsilon_1(\hbar\omega)$ и $\varepsilon_2(\hbar\omega)$ определена энергия спин-орбитального расщепления валентной зоны в т. Г - $\Delta_G = 0,92$ эВ и т. X - $\Delta_X = 0,32$ эВ;
- Для кристаллов Cd_{1-x}Mn_xTe, легированных Cu, энергия активации составила 0,35 эВ для состава с $x=0,5$ и 0,18 эВ с $x=0,13$, а механизмом рассеяния является рассеяние на тепловых колебаниях решетки. Атомы Cu занимают вакансии Cd, что приводит к уменьшению собственных дефектов и увеличению фоточувствительности материала.
- Впервые исследована микротвердость в кристаллах Cd_{1-x}Mn_xTe ($x=0,13$; $x=0,5$). Установлено, что при увеличении концентрации марганца микротвердость возрастает.
- Впервые изготовлены тонкопленочные ГП CdS-p-Cd_{1-x}Mn_xTe, используя метод квазизамкнутого объема, последовательным осаждением слоев CdS и Cd_{1-x}Mn_xTe на стеклянные подложки, покрытые проводящим и прозрачным слоем SnO₂.
- На основе комплексного исследования электрических и фотоэлектрических свойств установлены основные закономерности механизмов токопрохождения в тонкопленочных ГП nCdS-pCd_{1-x}Mn_xTe и nCdTe-pCd_{1-x}Mn_xTe.
- Напряжение холостого хода (U_{xx}), ток короткого замыкания ($I_{кз}$) и спектральное распределение фоточувствительности определяются генерацией электронно-дырочных пар в материалах-компонентах. При 300 К и мощности света 100 мВт/см² $U_{xx}=0,79-0,83$ В, $I_{кз}=24,5-26,6$ мА/см².

Положения, выносимые на защиту.

1. Увеличение концентрации марганца приводит к линейному уменьшению спин-орбитального расщепления Δ_0 валентной зоны в т. Г зоны Бриллюэна от 1,06 эВ ($x=0$) до 0,42 эВ ($x=0,5$) при температуре 293 К, а расщепление Δ_1 в точке L уменьшается от 0,6 эВ ($x=0$) до 0,42 эВ ($x=0,13$) и при дальнейшем увеличении концентрации марганца остается постоянным.

2. Уменьшение температуры от 293 К до 78 К приводит к смещению положения энергетических максимумов валентной зоны E_0 , E_1 и $E_0+\Delta_0$, $E_1+\Delta_1$ в область больших энергий, с температурным коэффициентом $\sim 3 \cdot 10^{-4}$ эВ/К.
3. Отжиг в расплаве Cd при температурах 600⁰С и 650⁰С приводит к смене типа проводимости с р- на n- тип и появлению двух уровней: с энергией активации $\sim 0,15$ эВ, связанный с существованием комплекса, состоящего из атомов I группы в подрешетке кадмия (Cu_{Cd} , Ag_{Cd}) и расположенных рядом атомов Mn и $\sim 0,37$ эВ, связанных с неконтролируемыми донорными уровнями в $Cd_{1-x}Mn_xTe$.
4. Увеличение содержания марганца в твердых растворах $Cd_{1-x}Mn_xTe$ увеличивает микротвердость, которая возрастает от 190 МПа для CdTe до 730 МПа - для $Cd_{0,5}Mn_{0,5}Te$ при нагрузке на индентор $\sim 0,1$ Н.
5. Механизм токопрохождения в тонкопленочных ГП nCdS-p $Cd_{1-x}Mn_xTe$ определяется процессом рекомбинации при прямых смещениях и процессом генерации, при обратных смещениях, через примесной уровень с энергией активации $\Delta E = 0,63$ эВ, связанный с вакансиями Cd в комплексе с атомами примесей (центры А-типа).

Практическая ценность.

- Результаты данных исследований дают возможность объяснить особенность фотоэлектрических свойств полупроводников $Cd_{1-x}Mn_xTe$ и структур различного типа на их основе и связь с приложенными магнитными полями.
- Определено, что отжиг образцов в атмосфере кадмия позволяет менять тип проводимости кристаллов $Cd_{1-x}Mn_xTe$, а легирование медью увеличивает фоточувствительность образцов.
- Магнитные свойства кристаллов $Cd_{1-x}Mn_xTe$ зависят от концентрации марганца: при концентрациях $x \leq 0,3$ они демонстрируют свойства спинового стекла, а при $x=0,5$ – ферромагнитные свойства.
- Разработана технология изготовления, на основе тонкопленочных ГП CdS-Cd $_{1-x}$ Mn $_x$ Te, фотопреобразователей, чувствительных в области длин волн 0,52-0,86 мкм и имеющих квантовый выход 0,55-0,6, токовая чувствительность 1,2 мА/мВт и вольтовая - 3,2 В/мВт и при мощности светового потока 100 мВт/см² и 300 К эффективность преобразования световой энергии в электрическую составляет 11,2-11,49 %.

Апробация результатов.

Полученные в работе результаты были обсуждены и представлены на следующих научных конференциях: A VI-lea Colocviu Național de Fizica și Tehnologia Materialelor Cristaline și Amorfe, Iași, România, 2000; 1st International Conference on Materials Science and Condensed Matter Physics, MSCMP, Chisinau, Moldova, 2001; Colocviului Internațional de Fizică «Eureka!», Ediția a IX-a, Chișinău, Moldova, 2002; 2th National Conference of the Rom. Phys. Soc. Tîrgu-Mureș, România, 2002; Conferința corpului didactico-științific, Chișinău, Moldova, 2003; Conferința Științifică Internațională dedicată jubileului de 60 ani ai USM, Chișinău, Moldova, 2006; 5th International Conference on “Microelectronics and Computer Science”, ICMCS, Chișinău, Moldova, 2007; Conferința fizicienilor din Moldova, CFM-2007, Chisinau, Moldova, 2007; 4th International Conference on Materials Science and Condensed Matter Physics, MSCMP, Chisinau, Moldova, 2008; Conferința Științifică cu Participare Internațională consacrată aniversării a 65-a a USM, Chișinău, Moldova, 2011; The Xth International Conference, OPROTEH-2013, Bacău, România, 2013; Conferința științifică, Chișinău, Moldova, 2013; The 9th International Conference on Industrial Power Engineering, Bacău, România, 2014.

Публикации.

Основные результаты работы опубликованы в 20 научных трудах.

Структура работы.

Диссертационная работа написана на русском языке и состоит из введения, четырех глав, общих выводов, приложения и списка цитируемой литературы. Работа изложена на 140 страницах и содержит 81 рисунок, 14 таблиц, 28 формул и 88 ссылок на цитируемые публикации, включая работы, в которых опубликованы результаты данной диссертации.

Ключевые слова: зонная структура, антиферромагнетик, примесь, проводимость, люминесценция, тонкие слои, гетеропереходы, спектральная чувствительность.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обосновывается актуальность темы исследования, формулируются цель и задачи работы, её научная новизна, практическая значимость и основные научные положения, выносимые на защиту. Кратко описана структура диссертации.

В первой главе диссертационной работы обсуждаются литературные данные о полупроводниковых соединениях $Cd_{1-x}Mn_xTe$, тонких слоях $Cd_{1-x}Mn_xTe$ и гетеропереходах на их основе.

В первом параграфе рассматриваются основные физико-химические свойства соединений $Cd_{1-x}Mn_xTe$ (кристаллическая структура, ширина запрещенной зоны, оптические переходы) и показана зависимость ширины запрещенной зоны от состава и температуры [3].

Во втором и третьем параграфах указывается на то, что использование кристаллов $Cd_{1-x}Mn_xTe$ ограничено высокой концентрацией собственных точечных дефектов и неконтролируемых примесей, неравномерным распределением растворяемого вещества, наличием включений второй фазы, механическим натяжением и т.д. Показано, что термообработка кристаллов в парах компонентов уменьшает число дефектов и приводит к стабилизации электрофизических параметров. Рассмотрены магнитные свойства изученных кристаллов. Указывается на то, что кристаллы $Cd_{1-x}Mn_xTe$ принадлежат к классу полумагнитных полупроводников (ПМП) и их магнитные свойства зависят от содержания магнитной компоненты (Mn) и температуры [8].

В четвертом параграфе представлены исследования оптических и фотоэлектрических свойств кристаллов $Cd_{1-x}Mn_xTe$. Показано, что в спектрах отражения и фотопроводимости, снятых при 77 К и 4,2 К присутствует экситонная линия, положение которой зависит от количества марганца и температуры [9]. В спектрах люминесценции [10] присутствуют несколько полос.

В пятом параграфе приводится обзор исследований тонких слоев $Cd_{1-x}Mn_xTe$ и показана зависимость их структуры и параметров от температуры подложки и температуры отжига. Здесь же представлены результаты исследования гетеропереходов и указано на связь параметров полученных гетеропереходов с концентрацией Mn в составе исходного материала.

На основе анализа приведённых литературных данных сформулированы цели и задачи данной работы и определены методы, использованные для решения поставленных задач.

Во второй главе представлены результаты исследований оптических, люминесцентных, электрических и магнитных свойств кристаллов $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$.

В первом параграфе представлены дифрактограммы семейства твердых растворов $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ ($0 \leq x \leq 0,5$) и сделан вывод о непрерывности ряда этих растворов. Изучены механические свойства кристаллов $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$, которые демонстрируют, что с увеличением содержания Mn (от $x = 0,13$ до $x = 0,5$) микротвердость возрастает и с ростом приложенной нагрузки микротвердость кристаллов обоих составов уменьшается. Представлены фотографии формы отпечатков и рельефа поверхности вокруг отпечатков при разных значениях величины нагрузки, приложенной к индентору.

Во втором параграфе приводится методика исследования оптических, электрических, гальваномагнитных и люминесцентных свойств изученных кристаллов.

В третьем параграфе представлены результаты исследования температурной зависимости электропроводности и фотопроводимости. Показано, что увеличение температуры от 78 К до 350 К приводит к росту проводимости на 2 и более порядка. Здесь же представлена таблица значений энергий активации примеси, рассчитанных по наклону зависимости σ ($10^3/\text{T}$) и указывается на наличие в запрещенной зоне двух уровней с энергией 0,36 эВ и 0,2 эВ.

В четвертом параграфе описано изучение магнитных свойств кристаллов $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ с $x = 0,13; 0,3; 0,5$. На Рисунке 1 представлена температурная зависимость магнитной восприимчивости изученных кристаллов, где видно, что у всех образцов при нагревании от 1,79 К до 400 К происходит уменьшение магнитной восприимчивости по известному закону Кюри-Вейсса. Исключение составляет поведение зависимости χ (Т) у образца состава с $x = 0,5$. При низких температурах ($1,79 < T \leq 45$ К) у этого образца наблюдается характерный для антиферромагнетиков излом [11], тогда как у образцов с $x = 0,13$ и $0,3$ при этих температурах наблюдается переход в состояние спинового стекла. Различие наблюдается и в зависимости намагниченности изученных составов от напряженности магнитного поля, определенной при температуре 2 К.

В пятом параграфе представлены спектральные зависимости фотопроводимости для составов $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ с $x = 0; 0,3; 0,45; 0,5$, снятые при температуре 293 К. На этих

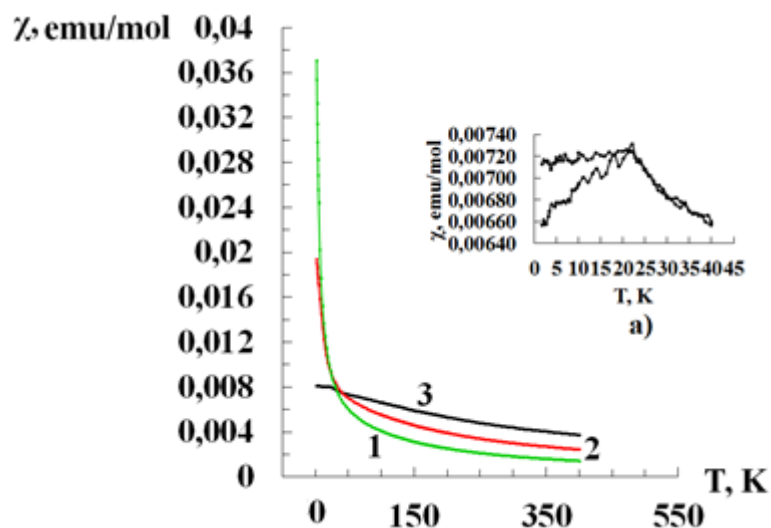


Рис. 1. Температурная зависимость магнитной восприимчивости кристаллов $Cd_{1-x}Mn_xTe$ при напряженности магнитного поля $H = 10\,000$ Э (1- $x=0,13$; 2- $x=0,3$; 3- $x=0,5$); а - температурная зависимость магнитной восприимчивости кристаллов $Cd_{0,5}Mn_{0,5}Te$ при низких температурах (напряженность магнитного поля $H = 20$ Э).

зависимостях наблюдаются ярко выраженные максимумы, положение которых позволило рассчитать локализацию примесных уровней. Здесь же показана зависимость времени жизни носителей заряда от состава и от температуры. Наклон зависимости $\tau_1(10^3/T)$ при температуре $T > 200$ К позволил определить положение одного из уровней рекомбинации с энергией: для $x = 0,05$ это $0,36$ эВ; $x = 0,3$ - $0,24$ эВ; $x = 0,5$ - $0,2$ эВ.

В шестом параграфе представлены исследования оптических свойств кристаллов $Cd_{1-x}Mn_xTe$. Спектральная зависимость коэффициента поглощения, снятая при температурах 78 К и 293 К позволила определить, что при температуре 78 К осуществляется экситон-фононное взаимодействие, которое демонстрируется наличием относительно узкой области, локализованной у края фундаментального поглощения. С увеличением содержания марганца в составе происходит смещение коэффициента поглощения в максимуме экситонной линии в коротковолновую область, а с увеличением температуры край фундаментального поглощения смещается в сторону меньших энергий. На основании спектров поглощения и отражения детально рассчитана зонная структура ряда твердых растворов $Cd_{1-x}Mn_xTe$ ($0 \leq x \leq 0,5$) и ее зависимость от состава и температуры. На Рисунках 2 и 3 представлены спектры отражения изученных кристаллов при температурах 293 К и 78 К соответственно.

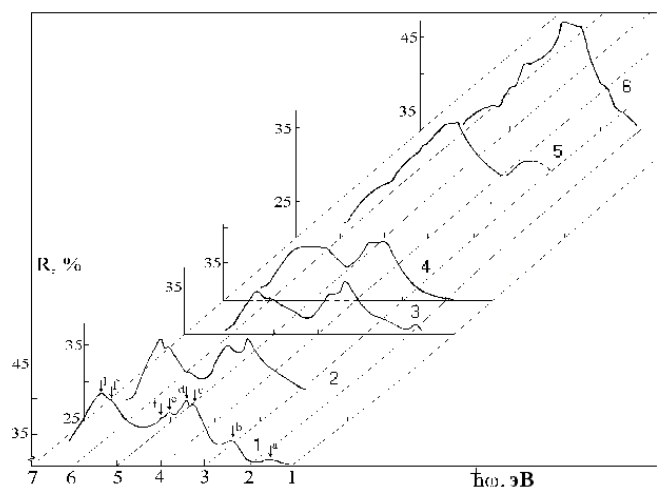


Рис. 2. Спектры отражения кристаллов $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ ($0 \leq x \leq 0,5$) при $T = 293 \text{ K}$: 1 – $x = 0$; 2 – $x = 0,05$; 3 – $x = 0,13$; 4 – $x = 0,3$; 5 – $x = 0,4$; 6 – $x = 0,5$.

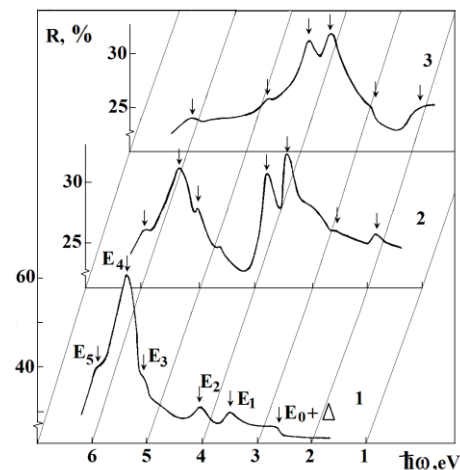


Рис. 3. Спектры отражения кристаллов $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ при $T = 78 \text{ K}$: 1 – $x = 0,01$; 2 – $x = 0,13$; 3 – $x = 0,5$.

На рисунках видно, что увеличение концентрации Mn приводит к смещению максимума края фундаментального поглощения в область больших энергий.

Из спектров отражения было рассчитано спин-орбитальное расщепление валентной зоны в точках $\Gamma - \Delta_0$ и $L - \Delta_1$ и динамика изменения энергетического интервала между краями валентной зоны и зоны проводимости в точках Γ , L и X в зависимости от состава. На Рисунке 4 и 5 представлены эти зависимости. Как видно из Рисунка 4, увеличение содержания Mn в твердом растворе $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ до $x = 0,5$ приводит к линейному уменьшению параметра Δ_0 от величины 1,06 эВ для CdTe до 0,42 эВ для $\text{Cd}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{Te}$, а параметр Δ_1 уменьшается от 0,6 эВ для CdTe до 0,42 эВ для $\text{Cd}_{0,87}\text{Mn}_{0,13}\text{Te}$ и при дальнейшем увеличении содержания Mn остается постоянным - 0,42 эВ. Анализ спектров отражения позволил сделать вывод о температурной зависимости параметров Δ_0 и Δ_1 . Для уменьшения влияния фона спектры отражения были сняты в режиме модуляции по длинам волн. По положению абсолютных минимумов из зависимости $dR/d\lambda = f(\hbar\omega)$ были определены энергии переходов независимо от формы линий для различных типов точек Ван Хова. Сравнение спектров отражения и зависимостей $dR/d\lambda = f(\hbar\omega)$ позволило выявить дополнительные уровни. Природа этих дополнительных уровней была определена при рассмотрении спектральных зависимостей оптических функций $\epsilon_1(\hbar\omega)$, $\epsilon_2(\hbar\omega)$ и функции потерь $I_m\epsilon_1^{-1}$.

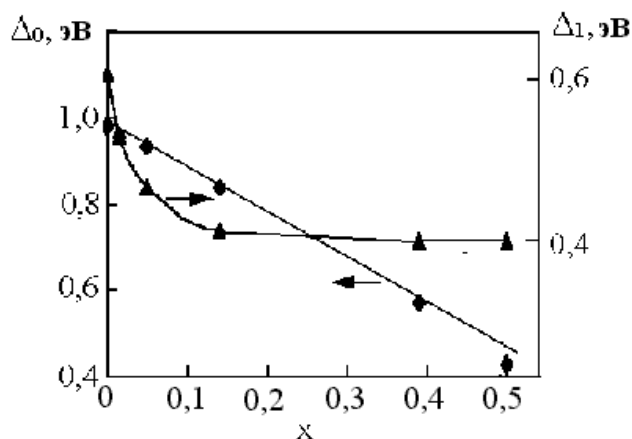


Рис. 4. Зависимость спин-орбитального расщепления валентной зоны в точках Γ (Δ_0) и L (Δ_1) от состава $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ ($0 \leq x \leq 0,5$).

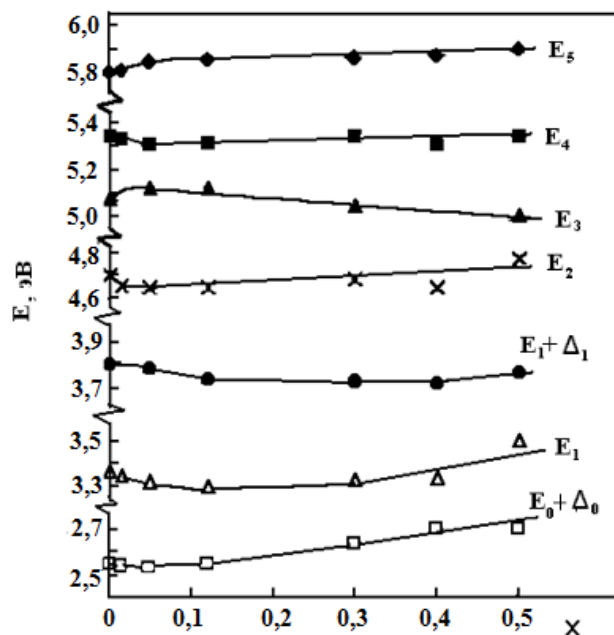


Рис. 5. Зависимость энергии между краями валентной зоны и зоны проводимости в спектральных точках Γ ($E_0 + \Delta_0$), L (E_1 и $E_1 + \Delta_1$, E_2) и X (E_3 , E_4 , E_5).

В седьмом параграфе представлены спектры люминесценции кристаллов $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$, снятые при 78 К. Характерным для всех спектров является наличие относительно узкой полосы в области края фундаментального поглощения. Сравнение энергии максимумов, соответствующих узким полосам с энергией свободных экситонов, определенной из спектров поглощения и отражения показало совпадение с точностью до $5 \div 7$ мэВ. Основным фактором, влияющим на контур экситонной полосы, может быть взаимодействие экситонов с примесными центрами, концентрация которых растет с увеличением содержания Mn в твердом растворе. В области длинных волн наблюдается слабо выделяющаяся широкая область, связанная с собственными примесями кристалла.

В восьмом параграфе исследовано влияние отжига на гальваномагнитные и оптические свойства монокристаллов $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ ($x = 0,13$ и $x = 0,5$). Отжиг проводился в расплаве Cd и атмосфере Te, а также образцы подвергались легированию Cu. Описана методика проведения отжига и легирования. Показано, что отжиг в расплаве Cd меняет тип проводимости и увеличивает проводимость образцов почти в 10^4 раз. Изменение типа проводимости связано с тем, что отжиг приводит к диффузии атомов Cd, которые занимают вакансии металла. Показана зависимость параметров и от температуры отжига: увеличение температуры отжига от 600°C до 650°C приводит к уменьшению энергии

активации донорной примеси от 0,39 эВ до 0,15 эВ (ниже дна зоны проводимости), т. к. увеличение температуры отжига приводит к диффузии большего количества атомов Cd в кристаллы $\text{Cd}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{Te}$. Отжиг в парах Te приводит к увеличению проводимости кристаллов в $\sim 10^3$ раз. Увеличение температуры отжига приводит к увеличению концентрации дырок почти на три порядка, но форма температурной зависимости концентрации дырок для всех образцов одинакова. Энергия активации акцепторов составила 0,18 эВ по отношению к потолку валентной зоны, что связано с существованием комплекса, состоящего из атомов I группы в подрешетке кадмия (Cu_{Cd} , Ag_{Cd}) и расположенных рядом атомов Mn [12]. Легирование медью кристаллов $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ ($x = 0,13$ и $x = 0,5$) привело к увеличению электропроводности образцов на 2 порядка. Уменьшилась концентрация дырок, что связано с тем, что атомы меди занимают вакансии кадмия, уменьшая, таким образом, число собственных дефектов кристалла. Энергия активации примеси составила 0,34 эВ (для $x = 0,5$) и 0,18 эВ (для $x = 0,13$). Важным результатом легирования медью является увеличение фоточувствительности образцов. Для образцов $\text{Cd}_{0,87}\text{Mn}_{0,13}\text{Te}$ и $\text{Cd}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{Te}$, легированных медью были изучены спектральные зависимости фотолюминесценции. В образце $\text{Cd}_{0,87}\text{Mn}_{0,13}\text{Te}$ до легирования наблюдалось два максимума: при 1,625 эВ и 1,775 эВ. Первый пик определяется внутрицентровыми переходами в ионах Mn^{2+} и представляет собой суперпозицию двух областей В ($\hbar\omega = 1,62$ эВ) и V^* ($\hbar\omega = 1,65$ эВ). Энергия возбуждения центров Mn^{2+} в данных кристаллах $\sim 1,62$ эВ и не зависит от присутствия в кристаллах неконтролируемой примеси Cu. Т. о. область V^* соответствует примесному уровню, находящемуся на $\sim 0,14$ эВ выше края валентной зоны и связанному с существованием комплекса, состоящего из атомов I группы в подрешетке кадмия (Cu_{Cd} , Ag_{Cd}) и расположенных рядом атомов Mn. После легирования первый пик практически не изменяет своего положения, но становится больше по абсолютной величине. Второй максимум, который соответствует экситонной полосе, уменьшается по абсолютной величине, что может быть объяснено тем, что после легирования образец содержит больше дефектов, и появляются уровни, которые уменьшают время жизни экситонов. Кроме того, этот пик смещается в сторону больших энергий. Отметим, что образец отжигался при 700°C , что привело к возгонке материала с поверхности кристалла. Учитывая, что давление насыщенного пара кадмия по отношению к другим компонентам $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ имеет наибольшее значение, то естественно предположить, что в данном случае возгонялся именно кадмий. Это подтверждается, с одной стороны, увеличением интенсивности первого максимума, с другой стороны - неизменностью его положения.

В образцах $\text{Cd}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{Te}$ до отжига наблюдаются два максимума, положения которых $\sim 1,97$ эВ и $2,165$ эВ. Можно предположить, что первый пик, также сложного состава, связан, как и в случае $\text{Cd}_{0,87}\text{Mn}_{0,13}\text{Te}$, с вакансиями кадмия ($E_g(x = 0,5) = 2,32$ эВ) и внутрицентровыми переходами в ионах Mn^{2+} . Следовательно, по отношению к краю валентной зоны, энергия примесного уровня составляет $0,35$ эВ, что согласуется с данными, полученными из гальваномагнитных исследований, а второй максимум обусловлен экситонами. Легирование медью при 600°C не привело, как в случае первого образца с $x = 0,13$, к возгонке материала с поверхности. Однако, хотя интенсивность данного максимума практически не изменилась, наблюдается с одной стороны его смещение в область более высоких энергий. С другой стороны, этот пик состоит из двух составляющих. Одна из них (при более низких энергиях) относится к вакансиям кадмия, другая – возможно связана с замещением атомами меди вакансий кадмия.

Результаты второй главы опубликованы в работах [13 - 21, 25, 28, 29, 31, 32].

Третья глава посвящена методу получения и исследования структур и оптических свойств тонких слоев $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$.

В первом параграфе описаны методы получения слоев $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$: метод квазизамкнутого объема и «метод ракушки». Представлены спектры пропускания полученных методом ракушки слоев. Представлены фотографии поверхности слоев, полученных при разных температурах подложки и испарителя.

Во втором параграфе представлены спектры поглощения слоев $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$, выращенных методом квазизамкнутого объема на стекле при температуре подложки 610°C и 660°C . Отмечено, что при температурах подложки $610^\circ\text{C} - 630^\circ\text{C}$ получены слои, соответствующие по составу CdTe . При температурах подложки 660°C , получают слои из твердых растворов $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ с $x = 0,012$. Изучение спектров фотолюминесценции слоев $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ выявило присутствие широких полос, соответствующих примесной люминесценции. На спектральной зависимости фотопроводимости, при 293 К, наблюдается смещение максимумов при увеличении температуры подложки от $1,39$ эВ при $T_{\text{подл}}=630^\circ\text{C}$ до $1,44$ эВ при $T_{\text{подл}}=660^\circ\text{C}$.

Результаты третьей главы опубликованы в работах [21, 23, 24, 26, 27].

В четвертой главе представлены результаты исследования гетеропереходов $n\text{CdTe} - p\text{Cd}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{Te}$ и $\text{CdS} - \text{Cd}_{0,6}\text{Mn}_{0,4}\text{Te}$.

В первом параграфе описываются методы изготовления гетеропереходов: метод квазизамкнутого объема и метод испарения «flash» (дискретный).

Во втором параграфе изучаются электрические свойства гетеропереходов nCdTe – pCd_{0,5}Mn_{0,5}Te и CdS- Cd_{0,6}Mn_{0,4}Te. Показано, что прямой ток в ГП CdS-Cd_{1-x}Mn_xTe обусловлен рекомбинацией в области объемного заряда через примесной уровень с энергией 0,63 эВ, обусловленный вакансиями Cd в комплексе с атомами примеси (А-центры). При прохождении обратного тока при напряжениях до 0,4 – 0,5 В преобладают токи утечки, а при больших – имеет место тепловая генерация через глубокий уровень с энергией ~ 0,63 эВ. Прямой ток ГП n-CdTe-p-Cd_{1-x}Mn_xTe также обусловлен рекомбинацией в области объемного заряда, но через примесной уровень с энергией 0,50 эВ. При обратном напряжении до 1 В в ГП n-CdTe-p-Cd_{1-x}Mn_xTe преобладают токи утечки. Энергия активации, определенная из температурной зависимости тока насыщения составляет 0,41 эВ. Степенная зависимость обратного тока от напряжения и экспоненциальная от температуры с большой энергией активации в ГП n-CdTe-p-Cd_{1-x}Mn_xTe характерна для туннельного механизма протекания тока.

В третьем параграфе представлена методика исследования и результаты изучения фотоэлектрических свойств ГП CdS- Cd_{0,6}Mn_{0,4}Te. На Рисунке 6 изображены ВАХ ГП SnO₂-n-CdS-p-Cd_{1-x}Mn_xTe-Ni, измеренные при различных освещенностях. Такой вид ВАХ может быть обусловлен тем, что структура исследуемого ГП представляет собой два диода, один из которых находится на фронтальном, а другой – на тыльном контакте и включены эти диоды навстречу друг другу [33]. Как видно из Рисунка 6 с уменьшением мощности светового потока со 100 мВт/см² до 25 мВт/см² ток короткого замыкания ($I_{кз}$) уменьшается более чем в 6 раз, а напряжение холостого хода ($U_{хх}$) – от 0,80 В до 0,74 В. Коэффициент заполнения FF увеличивается от 0,54 до 0,58. Эффективность преобразования световой энергии в электрическую при $T = 300$ К и мощности 100 мВт/см² (АМ 1,0) составляет 11,49 %. С ростом интенсивности освещения $I_{кз}$ и фототок $I_{ф}$ при обратных смещениях в ГП CdS – Cd_{1-x}Mn_xTe увеличивается линейно, а $U_{хх}$ стремится к насыщению (Рисунок 7). Коэффициент идеальности А, определенный из зависимости $U_{хх}=f(\ln E)$ составляет 2,28 и хорошо согласуется со значением, определенным из темновых ВАХ. Изучение спектральной характеристики ГП CdS-Cd_{1-x}Mn_xTe позволило сделать вывод о влиянии как состава слоев, так и температуры на фоточувствительность ГП (Рисунках 8 и 9 соответственно).

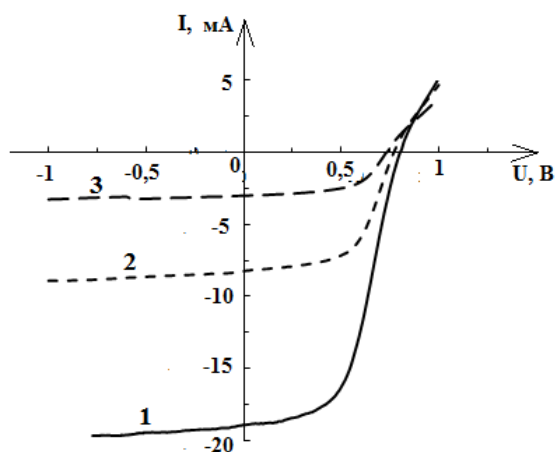


Рис. 6. ВАХ ГП SnO_2 -n-CdS-p- $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te-Ni}$, измеренные при различных освещенностях (1 – 100 мВт/см², 2 - 50 мВт/см², 3 - 25 мВт/см²).

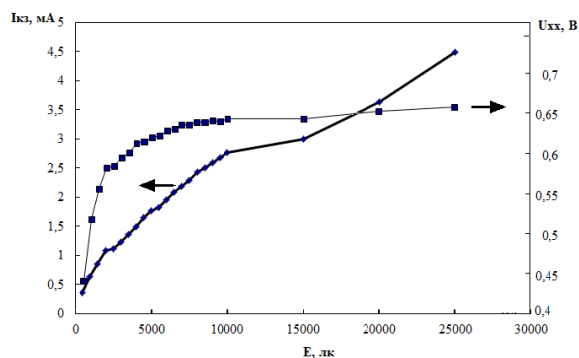


Рис. 7. Зависимость напряжения холостого хода и тока короткого замыкания от освещенности ГП n-CdS-p- $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$.

С уменьшением содержания Mn в составе источника приводит к сдвигу характеристики в длинноволновую область спектра, а уменьшение температуры сдвигает характеристику в коротковолновую область спектра, при этом форма характеристики не меняется существенно. Коэффициент температурного сдвига характеристик составляет $3,6 \cdot 10^{-4}$ эВ/К и хорошо согласуется с коэффициентом температурного изменения ширины запрещенной зоны материалов-компонент. При лазерном освещении ($\lambda = 0,53$ мкм) квантовый выход (число электронно-дырочных пар, образованных одним квантом света) для ГП CdS- $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ составляет 0,55 – 0,6, токовая чувствительность имеет значение $\sim 1,2$ мА/мВт, а вольтовая $\sim 3,2$ В/мВт. Следует отметить, что эти значения получены на структурах без антиотражательного покрытия и без учета отражения.

Результаты четвертой главы опубликованы в работах [22, 30].

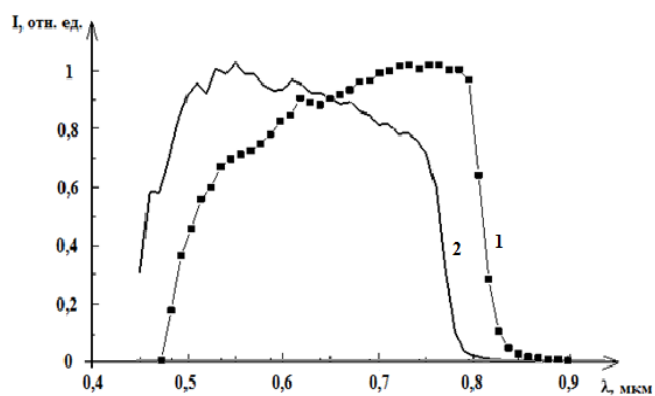


Рис. 8. Спектральная характеристика
 fotocувствительности
 ГП nCdS-pCd_{1-x}Mn_xTe с $x = 0,1$ (1)
 и $x = 0,5$ (2).

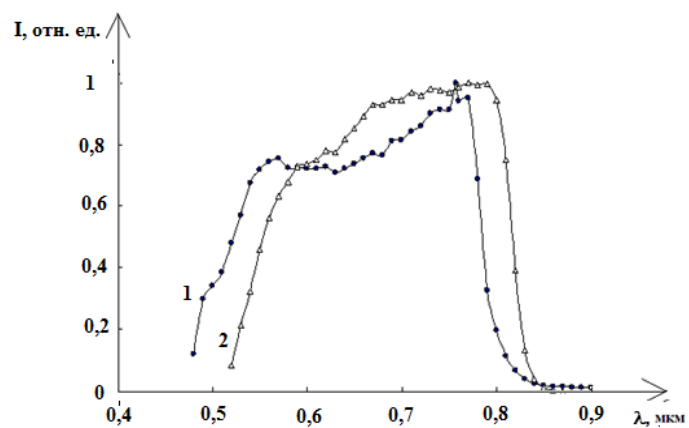


Рис. 9. Спектральная характеристика
 fotocувствительности
 ГП nCdS-pCd_{1-x}Mn_xTe при 80 К (1) и 300 К (2).

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ И РЕКОМЕНДАЦИИ

1. Увеличение содержания марганца в твердых растворах $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ увеличивает микротвердость, которая возрастает от 190 МПа для CdTe до 730 МПа - для $\text{Cd}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{Te}$ при нагрузке на индентор $\sim 0,1$ Н.
2. Твердые растворы $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ относятся к антиферромагнетикам. В области низких температур ($1,79 \text{ К} < T \leq 45 \text{ К}$) антиферромагнитное состояние сохраняется только у образцов состава с $x=0,5$, а образцы с меньшим содержанием марганца ($x=0,13$ и $0,3$) переходят в состояние спинового стекла.
3. Спектральная зависимость фотопроводимости кристаллов $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ ($x=0,3; 0,43; 0,5$), снятая при $T=293 \text{ К}$ позволила сделать вывод о наличии примесных уровней с энергией: $0,13 \text{ эВ}$ для $x=0,3$; $0,1 \text{ эВ}$ для $x=0,43$; $0,26 \text{ эВ}$ и $0,15 \text{ эВ}$ для $x=0,5$. Эти уровни связаны с существованием комплекса, состоящего из атомов I группы в подрешетке кадмия ($\text{Cu}_{\text{Cd}}, \text{Ag}_{\text{Cd}}$) и расположенных рядом атомов Mn.
4. В спектрах поглощения при температуре 78 К наблюдается максимум, указывающий на наличие свободных экситонов. Смещение края фундаментального поглощения с ростом температуры показывает, что температурный коэффициент изменения ширины запрещенной зоны равен ($-2,8 \cdot 10^{-4} \text{ эВ/К}$ - $6,04 \cdot 10^{-4} \text{ эВ/К}$) для $x = 0,01$ и для $x = 0,5$.
5. Изучение зонной структуры твердых растворов $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ различного состава показало, что:
 - увеличение концентрации марганца до $x=0,5$ приводит к линейному уменьшению расщепления Δ_0 валентной зоны в т. Г зоны Бриллюэна от $1,06 \text{ эВ}$ ($x=0$) до $0,42 \text{ эВ}$. Расщепление Δ_1 в т. L уменьшается от $0,6 \text{ эВ}$ ($x=0$) до $0,42 \text{ эВ}$ ($x=0,13$) и при дальнейшем увеличении концентрации марганца практически не меняется;
 - энергетический интервал между краями валентной зоны и зоны проводимости в т. Г, L и X твердых растворов $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ уменьшается с уменьшением концентрации марганца;
 - при уменьшении температуры от 293 К до 78 К максимумы E_0, E_1 и $E_0+\Delta_0, E_1+\Delta_1$ смещаются в область больших энергий. При увеличении температуры значения расщепления Δ_0 и Δ_1 уменьшаются;
 - спин-орбитальное расщепление валентной зоны в т. G - $\Delta_G = 0,92 \text{ эВ}$ и т. X - $\Delta_X = 0,32 \text{ эВ}$.
6. Отжиг в расплаве Cd при температурах 600°C и 650°C приводит к смене типа проводимости с p- на n- тип и появлению двух уровней: с энергией активации $\sim 0,15 \text{ эВ}$, связанный с существованием комплекса, состоящего из атомов I группы в

подрешетке кадмия (Cu_{Cd} , Ag_{Cd}) и расположенных рядом атомов Mn и $\sim 0,37$ эВ, связанных с неконтролируемыми донорными уровнями в $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$.

7. В тонких слоях $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$, полученных методом квазизамкнутого объема, концентрация Mn зависит от температуры подложки. При температуре подложки $T_{\text{подл}} \leq 610\text{-}630^\circ\text{C}$ тонкие слои имеют состав, близкий к CdTe, а для $T_{\text{подл}} > 630^\circ\text{C}$ концентрация Mn растет (при температуре $T_{\text{подл}} = 660^\circ\text{C}$, $x = 0,012$).
8. Прямой ток ГП CdS- $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ обусловлен рекомбинацией в области объемного заряда через примесной уровень с энергией $0,63$ эВ, связанный с вакансиями Cd в комплексе с атомами примесей (центры А-типа). При обратных напряжениях $\leq 0,4\div 0,5$ В преобладают токи утечки, а при больших – ток определяется тепловой генерацией через примесные центры с энергией активации $0,63$ эВ.
9. При освещении ГП CdS- $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ напряжение холостого хода стремится к насыщению, а ток короткого замыкания изменяется пропорционально интенсивности освещения. При 300 К и освещении 100 мВт/см² (АМ 1,5) $U_{\text{хх}} = 0,79 - 0,83$ В, а $I_{\text{кз}} = 25,6 - 26,4$ мА/см². КПД преобразования световой энергии в электрическую принимает значение $11,34 - 11,83$ %.
10. Спектральная характеристика ГП CdS- $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ охватывает область длин волн $0,51 - 0,86$ мкм и заключена между энергиями фотонов, соответствующих ширине запрещенных зон материалов-компонентов. Квантовый выход составляет $0,55 - 0,6$, а токовая чувствительность - $1,2$ мА/мВт и вольтовая $3,2$ В/мВт.

Выполненные исследования позволили решить важную научную проблему: управление структурой энергетических зон кристаллов $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$, меняя концентрацию Mn; управление концентрацией носителей заряда и типом проводимости кристаллов $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$, добавляя различные примеси; получение гетеропереходов с высокой фоточувствительностью, которые могут быть использованы для изготовления солнечных элементов с КПД $11\div 12$ %.

На основании представленных выводов предлагаются следующие рекомендации:

- Используя данные о зонной структуре ряда твердых растворов $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ ($0 < x \leq 0,5$), полученные в работе, могут быть изготовлены структуры различных типов для оптоэлектроники и спинтроники.
- Результаты исследования фотоэлектрических свойств ГП CdS- $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ могут быть использованы при изготовлении солнечных элементов низкой стоимости и фотодетекторов с высокой чувствительностью.

- Анализ температурной зависимости магнитной восприимчивости кристаллов $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ от состава позволяет определить концентрацию марганца в данном кристалле.

ЦИТИРУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Алферов Ж. И., Андреев В. М., Румянцев В. Д. Тенденции и перспективы развития солнечной фотоэнергетики. În: ФТП, 2004, т. 38, nr. 8, с. 937 – 948.
2. Loferski J. J. Theoretical consideration governing the choice of the optimum semiconductor for photovoltaic solar energy conversion. În: Journal of Applied Physics, 1956, vol. 27, nr. 7, p. 777 – 784.
3. Гаврилова И.П. Материалы для каскадных солнечных элементов. În: Экспресс Информация ВИНТИ, 1983, nr. 36, с. 3-5.
4. Фурдына Я., Коссута Я. Полумагнитные полупроводники. Перевод с англ. под ред. Цидильковского И. М. Москва: Мир, 1992. 496 с.
5. J. K. Furdyna. Diluted magnetic semiconductors. În: J. Appl. Phys., 1988, vol. 64, p. 29-64.
6. N. Pelekanos and oth. Spectroscopy of CdTe/MnTe single quantum wells: A strained-layer II-VI heterostructure with strong electronic confinement. În: Phys. Rev. B, 1990, vol. 41, 9966.
7. Захарченя Б. П., Майер Ф. Оптическая ориентация. Ленинград: Наука, 1989. 408 с.
8. Kett H. and oth. Magnetic phases of a Heisenberg spin glass in strong magnetic fields: High field faraday rotation in $Cd_{1-x}Mn_xTe$. În: J. Magn. and Magn. Mater., 1981, vol. 25, p. 215-220.
9. Соколов В. И., Цидильковский И. М., Черняев В. В. Особенности электроотражения твердых растворов $Cd_{1-x}Mn_xTe$. În: ФТП, 1981, т. 15, № 5, с. 1026 – 1028.
10. Власенко А. И. и др. Акцепторы в $Cd_xMn_{1-x}Te$. În: ФТП, 1997, том 31, nr. 8, с.1017-1019.
11. Крупичка С. Физика ферритов и родственных им магнитных окислов. Москва: Мир, 1976. 354 с.
12. Савицкий А. В. ș. А. Влияние отжига монокристалла $Cd_{1-x}Mn_xTe$ на стабильность их электрофизических параметров. În: Неорганические материалы, 1995, т.32, № 8, с. 957-959.
13. M. Caraman, P. Gashin, S. Metelița (S. Cuznețova), V. Nicorici, A. Nicorici. Distribuția spectrală a fotoluminescenței în cristalele $Cd_xMn_{1-x}Te$. În: Materialele a VI-lea Colocviu Național de Fizica și Tehnologia Materialelor Cristaline și Amorse, Iași, România, 2000, p. 52-53.
14. D. Todoran, M. Caraman, P. Gashin, S. Metelița (S. Cuznețova), V. Nicorici. Efecte excitonice în spectrele optice a cristalelor din șirul soluțiilor solide $Cd_xMn_{1-x}Te$. În: Analele științifice ale USM. Seria «Științe fizico-matematice», 2001, p. 194-204.

15. D. Todoran, P. Gashin, S. Metelița (S. Cuznețova), V. Nicorici, M. Caraman, V. Beșliu, A. Nicorici. Funcțiile optice și structura benzilor energetice în cristalele $Cd_xMn_{1-x}Te$. În: Analele științifice ale USM. Seria «Științe fizico-matematice», 2001, p. 179 -186.
16. D. Todoran, M. Caraman, P. Gashin, S. Metelița (S. Cuznețova), V. Nicorici, A. Nicorici, V. Beșliu. Proprietățile electrice și fotoelectrice ale cristalelor $Cd_xMn_{1-x}Te$. În: Analele științifice ale USM. Seria «Științe fizico-matematice», 2001, p. 187 – 193.
17. D. Todoran, M. Caraman, P. Gashin, S. Metelitsa (S. Kuznetsova), V. Nicorici, V. Beshliu, A. Nicorici. Studies of the electronic states in $Cd_xMn_{1-x}Te$ crystals. În: Abstract book of the 1st International Conference on Materials Science and Condensed Matter Physics, MSCMP, Chisinau, Moldova, 2001, p. 57.
18. Snejana Metelița (Snejana Cuznețova). Spectrele de absorbție ale cristalelor $Cd_xMn_{1-x}Te$. În: Materialele Colocviului Internațional de Fizică «Evrika!», Ediția a IX-a, Chișinău, Moldova, 2002, p. 68.
19. P. Gashin, S. Metelița (S. Cuznețova), M. Caraman, V. Nicorici, A. Nicorici. Structura benzilor enefgetice în cristalele $Cd_xMn_{1-x}Te$. În: Materialele Colocviului Internațional de Fizică «Evrika!», Ediția a IX-a, Chișinău, Moldova, 2002, p. 75 – 76.
20. P. Gashin, S. Metelitsa (S. Kuznetsova), M. Caraman, V. Nicorici, A. Nicorici. Exciton luminescence in $Cd_xMn_{1-x}Te$ compounds. În: Abstract book of the 2th National Conference of the Rom. Phys. Soc. Tîrgu-Mureș, România, 2002, p. 67.
21. P. Gașin, L. Gagara, V. Nicorici, S. Metelița (S. Cuznețova), Gheorghe I. Rusu, I. Caraman. Studiul proprietăților optice și fotoelectrice ale soluțiilor solide $Cd_{1-x}Mn_xTe$ ($0 \leq x \leq 0,5$) în monocristale dopate cu Cu și în straturi subțiri policristaline. În: Analele științifice ale USM. Seria «Științe fizico-matematice», 2003, p. 104-108.
22. L. Gagara, P. Gașin, S. Metelița (S. Cuznețova), V. Nicorici, A. Nicorici. Heterojoncțiuni pe baza de ZnSe cu straturi subțiri de $Cd_{1-x}Mn_xTe$. În: Materialele conferinței corpului didactico-științific, Chișinău, Moldova, 2003, p. 255.
23. M. Caraman, L. Gagara, S. Metelița (S. Cuznețova), V. Nicorici, C. Rotaru, A. Nicorici. Proprietățile fotoelectrice ale straturilor subțiri $Cd_{1-x}Mn_xTe$. În: Materialele conferinței corpului didactico-științific, Chișinău, Moldova , 2003, p. 261.
24. Снежана Метелица (Снежана Кузнецова). Фотолюминесценция тонких слоев $Cd_{1-x}Mn_xTe$. În: Materialele Conferinței Științifică Internațională dedicată jubileului de 60 ani ai USM, Chișinău, Moldova, 2006, p. 133-134.

25. P. Gașin, V. Nicorici, S. Metelița (S. Cuznețova), D. Grabco, Ia. Mirgorodscaia, A. Nicorici. Proprietățile mecanice și electrofizice ale cristalelor $Cd_{1-x}Mn_xTe$. În: Abstract book of the 5th International Conference on “Microelectronics and Computer Science”, ICMCS, Chișinău, Moldova, 2007, p. 16-19.
26. P. Gașin, S. Metelița (S. Cuznețova), V. Nicorici, P. Chetruș, A. Nicorici. Obținerea straturilor subțiri $Cd_xMn_{1-x}Te$ și studiul parametrilor lor. În: Materialele conferinței fizicienilor din Moldova, CFM-2007, Chisinau, Moldova, 2007, p. 18.
27. P. Gașin, S. Metelița (S. Cuznețova), V. Nicorici. The investigation of the $Cd_{1-x}Mn_xTe$ structures. În: Abstract book of the 4th International Conference on Materials Science and Condensed Matter Physics, MSCMP, Chisinau, Moldova, 2008, p. 116.
28. Снежана Метелица (Снежана Кузнецова). Влияние примеси меди на электрофизические свойства кристаллов $Cd_{1-x}Mn_xTe$. În: Materialele conferinței Științifică cu Participare Internațională consacrată aniversării a 65-a a USM, Chișinău, Moldova, 2011, p. 184.
29. S. Metelitsa (S. Kuznetsova), P. Gashin, P. Ketrush, V. Nikorich, and A. Nikorich. Investigation of $Cd_{1-x}Mn_xTe$ crystals annealed in a Cd melt. În: Moldavian Journal of the Physical Sciences, 2011, vol. 10, nr. 2, p. 182-185.
30. P. Gashin, V. Nicorich, S. Metelitsa (S. Kuznetsova), P. Ketrush, I. Inculets, V. Suman. Electrical and photoelectrical properties of $CdS/Cd_{1-x}Mn_xTe$ heterojunctions. În: Abstract book of the Xth International Conference, OPROTEH-2013, Bacău, România, 2013, p. 85-86.
31. П. Гашин, С. Метелица (С. Кузнецова), В. Никорич, В. Цуркан. Определение состава твердых растворов $Cd_{1-x}Mn_xTe$ с использованием магнитных свойств. În: Materialele conferinței științifică “Integrare prin cercetare și inovare”, Chisinau, Moldova, 2013, p. 130.
32. V. Nicorich, P. Gashin, S. Metelitsa (S. Kuznetsova), P. Ketrush, V. Tsurcan. $Cd_{1-x}Mn_xTe$ compounds – a perspective material for solar energetics. În: Proceeding of the 9th International Conference on Industrial Power Engineering, Bacău, România, 2014, p.187 – 190.
33. Niemegeers A., Burgelman M. Effects of the Au/CdTe back contact on IV- and CV-characteristics of Au/CdTe/CdS/TCO solar cells. În: Journal of Applied Physics, 1997, vol. 81, p. 2881-2886.

ADNOTARE

La teza «Cercetarea proceselor fizice în cristale și straturi subțiri de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ și heterojoncțiuni în baza lor», elaborată de către Snejana Cuznețova (Snejana Metelița) și prezentată pentru conferirea titlului de doctor în științe fizice, la specialitatea 134.01 – Fizica și tehnologia materialelor. Chișinău, 2015.

Volumul și structura tezei. Teza este scrisă în limba rusă și constă din introducere, patru capitole, concluzii generale și recomandări, bibliografie din 88 titluri. Volumul lucrării constituie 140 pagini, 81 figuri, 14 tabele și 28 de formule. Rezultatele obținute sunt publicate în 20 lucrări științifice.

Cuvinte cheie: structura de benzi, antiferomagnetic, conductivitate, impuritate, luminescență, straturi subțiri, heterojoncțiuni, sensibilitate spectrală.

Rezultatele prezentate în teza sunt din domeniul științei fizicii materialelor semimagnetice și a structurilor cu barieră de potențial în baza lor.

Scopul tezei constă în studiul complex a proprietăților electrice, optice și de luminescență a cristalelor și straturilor subțiri de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$, determinarea structurii de benzi, a parametrilor electrice și fotoelectrice în dependența de compoziție și tipul impurităților introduse, determinarea mecanismelor de transport al curentului și a efectului fotovoltaic în heterojoncțiunile $n\text{CdS-pCd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$.

Noutatea și originalitatea științifică a tezei constă în efectuarea în premieră a studiului detaliat a structurii de benzi a unui șir de soluții solide $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ ($0 \leq x \leq 0,5$), dependența despiciării spin-orbitale a benzii de valență în funcție de compoziție și temperatură. În premieră au fost studiate proprietățile mecanice ale cristalelor $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ și proprietățile magnetice în funcție de compoziție într-un interval larg de temperaturi $1,79 \div 400$ K. A fost cercetată influența dopării cu diferite impurități (Cd, Te, Cu) asupra proprietăților electrice, optice și de luminescență a cristalelor $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$. În premieră au fost obținute heterojoncțiunile $n\text{CdS-pCd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ și cercetate proprietățile electrice și fotoelectrice.

Studiul efectuat a permis soluționarea unei probleme științifice importante: dirijarea cu structura de benzi energetice a cristalelor $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ variind concentrația Mn; dirijarea cu concentrația purtătorilor de sarcină și cu tipul de conducție a cristalelor $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ dopându-le cu diferite impurități; obținerea heterojoncțiunilor cu fotosensibilitate înaltă care pot fi utilizate pentru fabricarea celulelor solare cu eficiența $11 \div 12\%$.

Semnificația teoretică și valoarea aplicativă a lucrării. Rezultatele cercetărilor efectuate dau posibilitatea de a lămuri specificul proprietăților fotoelectrice a semiconductorului $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ și a structurilor de diferite tipuri în baza lor și legătura cu câmpurile magnetice exterioare. Compusul semiconductor $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ este comod deoarece permite dirijarea după necesitate cu lărgimea benzii interzise, indicile de refracție, coeficientul de absorbție ș.a. variind concentrația manganului și pot să se schimbe sub acțiunea câmpului magnetic. Atomii de mangan ocupă nodurile rețelei cristaline, ceea ce aduce la formarea unei soluții solide “ideale”, aceasta a determinat posibilitatea utilizării $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ pentru formarea straturilor de barieră în structurile semiconductoare bidimensionale, modulatorilor optice, diferite dispozitive optoelectronice și a “spintronicii”.

АННОТАЦИЯ

диссертации «Изучение физических процессов в кристаллах и тонких слоях $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ и гетеропереходах на их основе» Кузнецовой Снежаны (Метелица Снежана), представленной на соискание ученой степени доктора физических наук по специальности 134.01 – Физика и технология материалов. Кишинёв, 2015 год.

Объем и структура диссертации. Диссертационная работа написана на русском языке и состоит из введения, четырех глав, общих выводов и рекомендаций, списка из 88 цитируемых публикаций. Работа содержит 140 страниц, 81 рисунок, 14 таблиц и 28 формул. Полученные результаты опубликованы в 20 научных трудах.

Ключевые слова: зонная структура, антиферромагнетик, примесь, проводимость, люминесценция, тонкие слои, гетеропереходы, спектральная чувствительность.

Результаты, представленные в диссертации, принадлежат области физики полумагнитных материалов и структур с потенциальным барьером на их основе.

Цель работы заключается в комплексном исследовании электрических, оптических и люминесцентных свойств кристаллов и тонких слоев $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$, определение зонной структуры, электрических и фотоэлектрических параметров в зависимости от состава и типа примеси, определение механизмов токопрохождения и фотовольтаического эффекта в гетеропереходах $n\text{CdS-pCd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$.

Научная новизна и оригинальность работы заключается в том, что впервые детально была изучена зонная структура ряда твердых растворов $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ ($0 \leq x \leq 0,5$), зависимость спин-орбитального расщепления валентной зоны от состава и температуры. Впервые были изучены механические свойства кристаллов $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ и магнитные свойства в зависимости от состава в диапазоне температур 1,79÷400 К. Было исследовано влияние легирования различными примесями (Cd, Te, Cu) на электрические, оптические и люминесцентные свойства кристаллов $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$. Впервые были получены гетеропереходы $n\text{CdS-pCd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ и изучены их электрические и фотоэлектрические свойства.

Выполненные исследования позволили решить важную научную проблему: управление структурой энергетических зон кристаллов $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$, меняя концентрацию Mn; управление концентрацией носителей заряда и типом проводимости кристаллов $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$, добавляя различные примеси; получение гетеропереходов с высокой fotocувствительностью, которые могут быть использованы для изготовления солнечных элементов с КПД 11÷12 %.

Теоретическое значение и практическая ценность работы. Результаты данных исследований дают возможность объяснить особенность фотоэлектрических свойств полупроводников $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ и структур различного типа на их основе и связь с приложенными магнитными полями. Полупроводниковый состав $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ удобен тем, что позволяет управлять, по-необходимости, шириной запрещенной зоны, показателем преломления, коэффициентом поглощения и др., изменяя концентрацию Mn и может меняться под действием магнитного поля. Атомы марганца занимают узлы кристаллической решетки, что ведет к формированию «идеального» твердого раствора, что и определяет возможность использовать $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ для создания барьерных слоев в двумерных полупроводниковых структурах, оптических модуляторов, различных приборов оптоэлектроники и «спинтроники».

SUMMARY

of the thesis "**Study of physical processes in crystals, thin layers of $Cd_{1-x}Mn_xTe$ and heterojunctions based on them,**" submitted by Snejana Cuznetsova (Snejana Metelitsa) for a doctoral degree in Physics of the specialty 134.01 - Physics and technology of materials. Chisinau, 2015.

Volume and structure of the thesis. The thesis is written in Russian and consists of an introduction, four chapters, general conclusions and recommendations, the list of 88 cited publications. The thesis has 140 pages, 81 figures, 14 tables and 28 formulas. The obtained results were published in 20 scientific works.

Key words: band structure, antiferromagnetic, impurity, conductivity, luminescence, thin layers, heterojunctions, the spectral sensitivity.

Results presented in the thesis are from the area of physics of semi-magnetic materials and structures with a potential barrier based on them.

The main purpose of the thesis is a comprehensive investigation of the electrical, optical and luminescent properties of crystals and thin layers of $Cd_{1-x}Mn_xTe$, the definition of the band structure, electrical and photoelectric parameters depending on the composition and type of impurities, determination of the mechanisms of current and photovoltaic effect in heterojunctions $nCdS$ - $pCd_{1-x}Mn_xTe$.

Scientific novelty and originality of the thesis is that the first time has been studied in detail the band structure of a series of solid solution of $Cd_{1-x}Mn_xTe$ ($0 \leq x \leq 0,5$), the dependence of the spin-orbit splitting of the valence band on the composition and temperature. The mechanical properties of crystals $Cd_{1-x}Mn_xTe$, and magnetic properties depending on the composition in the temperature range of $1,79 \div 400$ K were first studied. The effect of doping with various impurities (Cd, Te, Cu) on the electrical, optical and luminescent properties of the crystals $Cd_{1-x}Mn_xTe$ was investigated. The heterojunctions $nCdS$ - $pCd_{1-x}Mn_xTe$ were first obtained and their electrical and photoelectric properties were studied.

The main scientific problem resolved by this thesis is: control over energy band structure of crystals $Cd_{1-x}Mn_xTe$, changing the concentration of Mn; control over the carrier concentration and conductivity type crystals $Cd_{1-x}Mn_xTe$, adding various impurities; receiving heterojunctions with high photosensitivity which may be used to manufacture solar cells with an efficiency of $11 \div 12\%$.

Theoretical significance and practical value of the work. The results of these studies provide an opportunity to explain the features of the photoelectric properties of semiconductors $Cd_{1-x}Mn_xTe$ and structures of various types based on them and relations with the applied magnetic fields. The semiconductor structure of $Cd_{1-x}Mn_xTe$ is convenient because of it allows to control over, is necessary, the band gap, refractive index, absorption coefficient et al., varying the concentration of Mn and may change under the influence of a magnetic field. Manganese atoms occupy lattice sites, which leads to the formation of an "ideal" solid solution, and that determines ability to use $Cd_{1-x}Mn_xTe$ for creating a barrier layer in two-dimensional semiconductor structures, optical modulators, and various optoelectronic devices "spintronics."

КУЗНЕЦОВА СНЕЖАНА ВИТАЛЬЕВНА

**ИЗУЧЕНИЕ ФИЗИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ В КРИСТАЛЛАХ
И ТОНКИХ СЛОЯХ $Cd_{1-x}Mn_xTe$ И
ГЕТЕРОПЕРЕХОДАХ НА ИХ ОСНОВЕ**

134.01 – ФИЗИКА И ТЕХНОЛОГИЯ МАТЕРИАЛОВ

Автореферат

диссертации на соискание учёной степени доктора физических наук

Подписано в печать: 26.03.2015

Формат 60x84 1/16

Бумага офсет. Печать офсет.

Тираж 50 экз.

Печат. л.: 1,75

Заказ № 201

Centrul Editorial-Poligrafic al USM

str. A. Mateevici 60, Chişinău, MD-2009, Moldova

UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA

Cu titlu de manuscris

C.Z.U: 621.315.592

CUZNEȚOVA SNEJANA

**CERCETAREA PROCESELOR FIZICE ÎN CRISTALE ȘI
STRATURI SUBȚIRI DE $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$
ȘI HETEROJONCȚIUNI ÎN BAZA LOR**

134.01 – FIZICA ȘI TEHNOLOGIA MATERIALELOR

Autoreferatul
tezei de doctor în științe fizice

CHIȘINĂU 2015