

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ РЕСПУБЛИКИ МОЛДОВА

На правах рукописи

УДК: 621.315.592

КУЗНЕЦОВА СНЕЖАНА

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

134.01 – ФИЗИКА И ТЕХНОЛОГИЯ МАТЕРИАЛОВ

**ДИССЕРТАЦИЯ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ ДОКТОРА
ФИЗИЧЕСКИХ НАУК**

Научный руководитель _____ Гашин П. А.

профессор, доктор хабилитат
физико-математических наук

Автор _____

КИШИНЕВ 2015

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 HETEROJONȚIUNI ÎN BAZA LOR**

134.01 – FIZICA ȘI TEHNOLOGIA MATERIALELOR

TEZA DE DOCTOR ÎN ȘTIINȚE FIZICE

Conducător științific _____ Gașin P. A.

doctor habilitat
în științe fizico-matematice,
professor universitar

Autor _____

CHIȘINĂU 2015

© Cuzneţova Snejana 2015

СОДЕРЖАНИЕ

Adnotare	6
Аннотация	7
Summary	8
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ	9
ВВЕДЕНИЕ	10
1. ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $Cd_{1-x}Mn_xTe$, ПЛЕНОК И ГЕТЕРОПЕРЕХОДОВ НА ИХ ОСНОВЕ	16
1.1. Физико-химические свойства монокристаллов $Cd_{1-x}Mn_xTe$	16
1.2. Кинетические эффекты в твердых растворах $Cd_{1-x}Mn_xTe$ и влияние отжига на их свойства	19
1.3. Магнитные свойства соединений $Cd_{1-x}Mn_xTe$	24
1.4. Исследование оптических и фотоэлектрических свойств кристаллов $Cd_{1-x}Mn_xTe$	25
1.5. Получение и свойства тонких слоев и гетеропереходов на основе твердых растворов $Cd_{1-x}Mn_xTe$	31
1.6. Выводы по главе 1.	39
2. ИССЛЕДОВАНИЕ КРИСТАЛЛОВ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $Cd_{1-x}Mn_xTe$	41
2.1. Структура и механические свойства монокристаллов $Cd_{1-x}Mn_xTe$	41
2.2. Методика исследования электрических и фотоэлектрических свойств монокристаллов $Cd_{1-x}Mn_xTe$	49
2.3. Температурные зависимости электропроводности и фотопроводимости	54
2.4. Магнитные свойства кристаллов $Cd_{1-x}Mn_xTe$	57
2.5. Спектры фотопроводимости кристаллов $Cd_{1-x}Mn_xTe$	61
2.6. Оптические свойства кристаллов	65
2.7. Люминесценция в кристаллах $Cd_{1-x}Mn_xTe$	84
2.8. Влияние отжига на гальваномагнитные и оптические свойства монокристаллов $Cd_{1-x}Mn_xTe$	87
2.8.1. Влияние отжига в расплаве Cd на параметры кристаллов $Cd_{1-x}Mn_xTe$	87
2.8.2. Влияние отжига в парах теллура на свойства кристаллов $Cd_{1-x}Mn_xTe$	93

2.8.3. Легирование кристаллов $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ медью	96
2.9. Выводы по главе 2	101
3. ИССЛЕДОВАНИЕ ТОНКИХ СЛОЕВ $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$	104
3.1. Методика получения слоев $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$, их состав и структура	104
3.2. Оптические свойства слоев $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$	109
3.3. Выводы по главе 3	115
4. ИССЛЕДОВАНИЕ И СВОЙСТВА ГЕТЕРОПЕРЕХОДОВ НА ОСНОВЕ $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$	117
4.1. Методика изготовления гетеропереходов.	117
4.2. Электрические свойства ГП $\text{CdTe-Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ и $\text{CdS-Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$.	119
4.3. Фотоэлектрические свойства ГП n- $\text{CdS-p-Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$.	131
4.4. Выводы по главе 4.	136
ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ И РЕКОМЕНДАЦИИ	138
БИБЛИОГРАФИЯ	141
ДЕКЛАРАЦИЯ ОБ ОТВЕТСТВЕННОСТИ	147
CURRICULUM VITAE	148

ADNOTARE

La teza «Cercetarea proceselor fizice în cristale și straturi subțiri de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ și heterojuncțiuni 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, luminiscentă, straturi subțiri, heterojuncțiuni, 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 luminiscentă 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 heterojuncțiunile nCdS-p $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$.

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 desplicării 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÷400 K. A fost cercetată influența dopării cu diferite impurități (Cd, Te, Cu) asupra proprietăților electrice, optice și de luminiscentă a cristalelor $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$. În premieră au fost obținute heterojuncțiunile nCdS-p $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ 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 heterojuncțiunilor cu fotosensibilitate înaltă care pot fi utilizate pentru fabricarea celulelor solare cu eficiența 11÷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, modulateoarelor 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 $1,79 \div 400$ 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 $11 \div 12$ %.

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 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ 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 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$, 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 $\text{nCdS-pCd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$.

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 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ ($0 \leq x \leq 0,5$), the dependence of the spin-orbit splitting of the valence band on the composition and temperature. The mechanical properties of crystals $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$, 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 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ was investigated. The heterojunctions $\text{nCdS-pCd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ 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 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$, changing the concentration of Mn; control over the carrier concentration and conductivity type crystals $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$, 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 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ and structures of various types based on them and relations with the applied magnetic fields. The semiconductor structure of $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ 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 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ for creating a barrier layer in two-dimensional semiconductor structures, optical modulators, and various optoelectronic devices "spintronics."

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

ГП – гетеропереход

ПМП – полумагнитные полупроводники

СЭ – солнечные элементы

ФЛ – фотолюминесценция

ВВЕДЕНИЕ

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^2B^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 6,4 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 $\text{nCdS-pCd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ и $\text{nCdTe-pCd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ и изучение их электрических и фотоэлектрических свойств.

Научная новизна полученных результатов.

- Из анализа спектров отражения кристаллов $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ ($x = 0,01 \div 0,5$) в области энергий $6,2 \div 1,0$ 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. G - $\Delta_G = 0,92$ эВ и т. X - $\Delta_X = 0,32$ эВ;
- Для кристаллов $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$, 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 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ ($x=0,13$; $x=0,5$). Установлено, что при увеличении концентрации марганца микротвердость возрастает.
- Впервые изготовлены тонкопленочные ГП $\text{CdS-p-Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$, используя метод квазизамкнутого объема, последовательным осаждением слоев CdS и $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ на стеклянные подложки, покрытые проводящим и прозрачным слоем SnO_2 .
- На основе комплексного исследования электрических и фотоэлектрических свойств установлены основные закономерности механизмов токопрохождения в тонкопленочных ГП $\text{CdS-p-Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$.
- 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/см^2 $U_{xx}=0,79-0,83$ В, $I_{кз}=24,5-26,6 \text{ мА/см}^2$.

Практическая ценность.

- 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.

- Определено, что отжиг образцов в атмосфере кадмия позволяет менять тип проводимости кристаллов $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$, а легирование медью увеличивает фоточувствительность образцов.
- Магнитные свойства кристаллов $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ 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 $\text{CdS-Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$, 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 %.

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 p- 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 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$.
4. 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.
5. Механизм токопрохождения в тонкопленочных ГП nCdS-p $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ 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).

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 «Evrika!», 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, Chisinau, Moldova, 2013; The 9th International Conference on Industrial Power Engineering, Bacău, România, 2014.

Публикации.

Основные результаты работы опубликованы в 20 научных трудах, перечисленных в приложении.

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.

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. Рассматриваются основные физико-химические свойства соединений

$Cd_{1-x}Mn_xTe$ (кристаллическая структура, ширина запрещенной зоны, оптические переходы), полученные как из экспериментальных исследований. В отдельные параграфы выделены исследования электрических и фотоэлектрических свойств данных материалов, магнитных свойств, влияние отжига на свойства соединений $Cd_{1-x}Mn_xTe$, получение и свойства тонких слоев $Cd_{1-x}Mn_xTe$, свойства гетеропереходов на основе $Cd_{1-x}Mn_xTe$. На основе анализа приведённых литературных данных сформулированы цели и задачи данной работы и определены методы, использованные для решения поставленных задач.

Во второй главе представлены исследования оптических и люминесцентных, электрических и магнитных свойств кристаллов $Cd_{1-x}Mn_xTe$. 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. Результаты исследований представлены в виде таблиц. Предложена природа наблюдаемых в спектрах поглощения, отражения и люминесценции особенностей. Изучено влияние отжига в расплаве Cd, в парах Te и легирования медью на гальванимагнитные и оптические свойства кристаллов $Cd_{1-x}Mn_xTe$. Показана зависимость механических свойств изученных кристаллов от содержания Mn. Изучение магнитных свойств позволило подтвердить принадлежность кристаллов $Cd_{1-x}Mn_xTe$ к классу антиферромагнетиков и зависимость магнитных свойств данного вещества от состава.

Третья глава посвящена исследованию оптических свойств тонких слоев $Cd_{1-x}Mn_xTe$. Показана зависимость коэффициента поглощения, фотопроводимости и фотолюминесценции полученных слоев от состава и температуры подложки.

В четвертой главе представлены исследования гетеропереходов $nCdTe - pCd_{0,5}Mn_{0,5}Te$ и $CdS - Cd_{0,6}Mn_{0,4}Te$. На основании ВАХ изученных ГП сделан вывод о механизмах токопрохождения в данных структурах как при прямом, так и при обратном смещении. Показана зависимость энергетических параметров от мощности излучения, падающего на гетеропереходы. Исследована зависимость спектральной фоточувствительности данных ГП как от состава, так и от температуры.

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

1. ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $Cd_{1-x}Mn_xTe$, ПЛЕНОК И ГЕТЕРОПЕРЕХОДОВ НА ИХ ОСНОВЕ

1.1. Физико-химические свойства монокристаллов $Cd_{1-x}Mn_xTe$

Составы CdTe и MnTe могут образовывать твердые растворы $Cd_{1-x}Mn_xTe$ со структурой типа сфалерита, физико-химические свойства которых не особенно отличаются от базовых кристаллов (в первую очередь CdTe). В то же время присутствие марганца в этих соединениях относит их к группе полумагнитных полупроводников (ПМП).

В зависимости от состава твердых растворов тип кристаллической решетки не меняется, однако наблюдается изменение постоянной решетки в зависимости от x . Так, с ростом концентрации Mn в CdTe она линейно уменьшается во всем интервале составов ($0 < x < 1$) от 6,48 Å для CdTe до 6,41 Å для $Cd_{0,5}Mn_{0,5}Te$ (Рисунок 1.1), согласно выражению

$$a = 0,6487 - 0,0149x \text{ (нм)} \quad [3] \quad (1.1)$$

Свойства кристаллов CdTe во многом схожи со свойствами полупроводников типа $A^{II}B^{VI}$ и растворы $Cd_{1-x}Mn_xTe$ могут иметь проводимость p – типа и n – типа. Так при концентрации Mn в растворе $n_{Mn} < 10^{19} \text{ см}^{-3}$ получается n – $Cd_{1-x}Mn_xTe$ с концентрацией электронов менее 10^{15} см^{-3} . Увеличение концентрации марганца меняет тип проводимости материала на p - и концентрация дырок достигает значения 10^{15} см^{-3} [8]. Изменение типа проводимости может быть получено также посредством термической обработки в парах компонентов соединения $Cd_{1-x}Mn_xTe$.

Кристаллы CdTe составляют часть группы симметрии $F\bar{4}3m$, с коэффициентом теплового расширения $\alpha = \frac{1}{l} \cdot \frac{dl}{dT} = (4,9 \pm 0,1) \frac{1}{^\circ C}$ и плотностью $\rho = 5,86 \text{ г/см}^3$. Для теллурида кадмия температура Дебая составляет $(161 \pm 4) \text{ К}$. Давление насыщенного пара теллурида кадмия в интервале $450^\circ C - 650^\circ C$ рассчитывается по формуле:

$$p_s = \frac{9500,3}{T(K)} + 9,218 \text{ (мм рт.ст.)} \quad [9] \quad (1.2)$$

Ширина запрещенной зоны меняется линейно по отношению к концентрации марганца (Рисунок 1.2). При комнатной температуре ($T = 300 \text{ К}$) $E_g = 1,5 + 1,34x$. Линейный характер этой зависимости предполагает стабильность кристаллической решетки.

С увеличением концентрации марганца ширина запрещенной зоны увеличивается. Например, при температуре 10 К $E_g = 1,6$ эВ для CdTe и $E_g = 2,5$ эВ для $Cd_{0,4}Mn_{0,6}Te$. Параметры кристаллов $Cd_{1-x}Mn_xTe$ представлены в Таблице 1.1.

Таблица 1.1. Параметры кристаллов $Cd_{1-x}Mn_xTe$ [9]

№	Название параметра	Состав x	Значение
1	Singonia	0-1	типа ZnS, $F\bar{4}3m$.
2	Эффективная масса электронов m_n/m_0 и дырок m_p/m_0	1	0,0963 0,8
3	Диэлектрическая постоянная ϵ	1	$11 \pm 0,3$ (77К) $10,3 \pm 0,1$ (300)

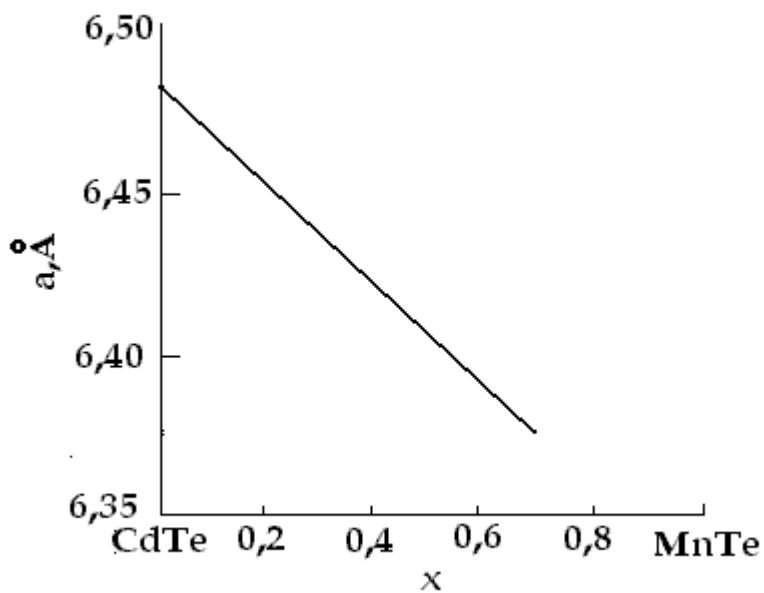


Рис.1.1. Зависимость постоянной кристаллической решетки от состава x в кристаллах $Cd_{1-x}Mn_xTe$ [3].

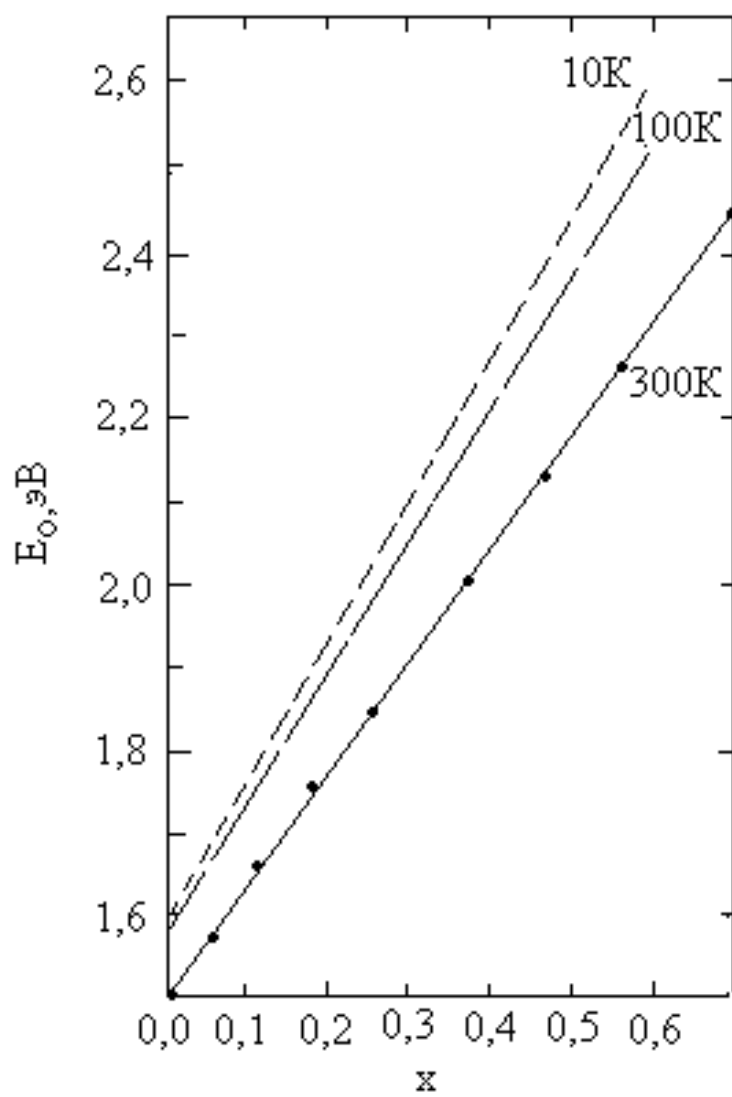


Рис.1.2. Зависимость ширины запрещенной зоны от концентрации марганца (x) в кристаллах $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ [3].

1.2. Кинетические эффекты в твердых растворах $Cd_{1-x}Mn_xTe$ и влияние отжига на их свойства

Электрические свойства соединений $Cd_{1-x}Mn_xTe$ недостаточно детально изучены и одной из целей настоящей работы является восполнение этого пробела.

Характерной особенностью полумагнитных полупроводников является наличие обменного взаимодействия между спинами электронов, локализованных на 3d – оболочке магнитной компоненты кристаллов, и спинами свободных или связанных носителей заряда, чем и объясняется особенность проводимости полумагнитных полупроводников [10, 11, 12] к которым относится и $Cd_{1-x}Mn_xTe$.

Исследования зависимостей сопротивления R кристаллов $Cd_{1-x}Mn_xTe$ от температуры [13] показали, что темновая проводимость носит активационный характер с энергией активации 0,05 эВ.

На Рисунке 1.3 представлена температурная зависимость темнового сопротивления кристаллов $Cd_{0,95}Mn_{0,05}Te$ в отсутствии внешнего магнитного поля (кривая 1) и в присутствии внешнего магнитного поля напряженностью H порядка 3 кЭ (кривая 1'), а также соответствующие зависимости при освещении кристаллов (кривые 2 и 2'). Как видно из рисунка, с понижением температуры от 50К до 10К наблюдается резкий рост сопротивления. Аналогичное поведение сопротивления наблюдается и для освещенных кристаллов.

Приведенные зависимости $R(T)$ объяснены авторами работы с точки зрения образования в кристаллах связанных магнитных поляронов, которые возникают вследствие обменного взаимодействия между спинами локализованных на акцепторах носителей и спинами электронов 3d – оболочки ионов Mn. Положительное магнитосопротивление является характерным для применяемых в эксперименте величин магнитного поля [10,14]. Смещение резкого роста сопротивления в сторону более высоких T при помещении кристаллов в магнитное поле связано с уменьшением флуктуаций намагниченности в слабом магнитном поле, которые могут рассматриваться как дестабилизирующий магнитные поляроны фактор. В освещенных кристаллах такое влияние магнитного поля на фотопроводимость практически отсутствует.

В основном кристаллы $Cd_{1-x}Mn_xTe$, изученные авторами работы [3] имели электропроводность p – типа. Измерения эффекта Холла показали, что для составов с $x = 0,05$;

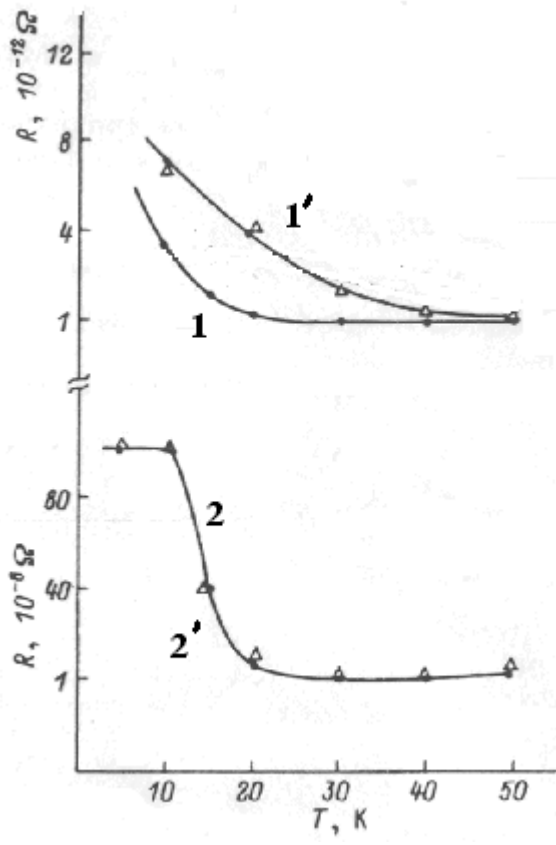


Рис. 1.3. Температурная зависимость темнового сопротивления кристаллов $\text{Cd}_{0,95}\text{Mn}_{0,05}\text{Te}$ (1 и 1') и сопротивления освещенных кристаллов (2 и 2'). Кривые 1' и 2' соответствуют зависимостям, полученным во внешнем магнитном поле [13].

0,10;0,15; 0,20 концентрация дырок при комнатной температуре составляет $\sim 10^{16}$ см⁻³ и их подвижность равна 50 см²/В·с.

Несмотря на то, что кристаллы Cd_{1-x}Mn_xTe принадлежат к наиболее эффективным в практическом отношении полумагнитным полупроводникам [15, 16], их использование ограничено такими факторами как высокая концентрация собственных точечных дефектов и неконтролируемых примесей, неравномерное распределение растворяемого вещества, наличие включений второй фазы, механические напряжения и т.д. Наличие этих дефектов прежде всего обусловлено технологическими условиями получения материала [17, 18]. С целью уменьшения числа дефектов проводят термообработку в парах компонентов.

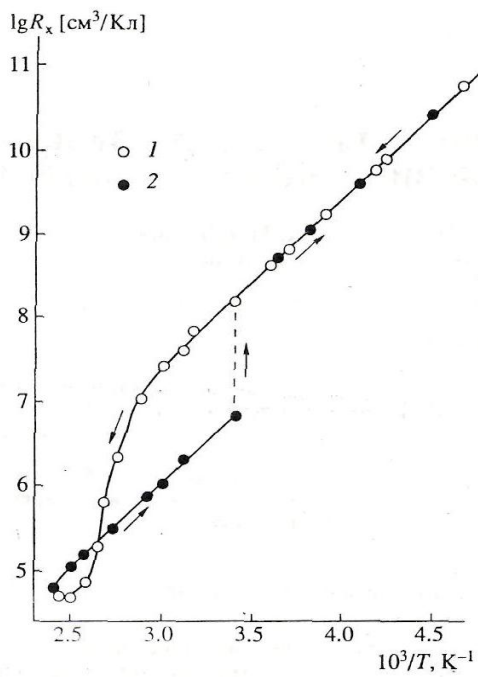
Исходные кристаллы p – типа проводимости в работе [19] выращивались методом Бриджмена. Для этих образцов характерна нестабильность зависимости коэффициента Холла от температуры. А именно, кривые в зависимости от направления изменения температуры (понижения или повышения) имели различную форму (Рисунок 1.4а и 1.4б). Температурный ход холловской подвижности дырок для исходных образцов Cd_{0,8}Mn_{0,2}Te (Рисунок 1.4в (кривая 1)) может быть объяснен в основном рассеянием на тепловых колебаниях решетки и ионизированных примесях. Величина подвижности практически не зависела от состава и соответствовала интервалу 62 - 69 см²/В·с. Исходный материал характеризовался высоким бесструктурным пропусканием в области прозрачности.

Термообработку образцов проводили в изотермических условиях при T = 650°C и максимальном давлении паров кадмия в течение 168 часов. После отжига образцы охлаждали до комнатной температуры двумя способами – в режиме выключенной печи и при медленном охлаждении со скоростью 1 К/ч.

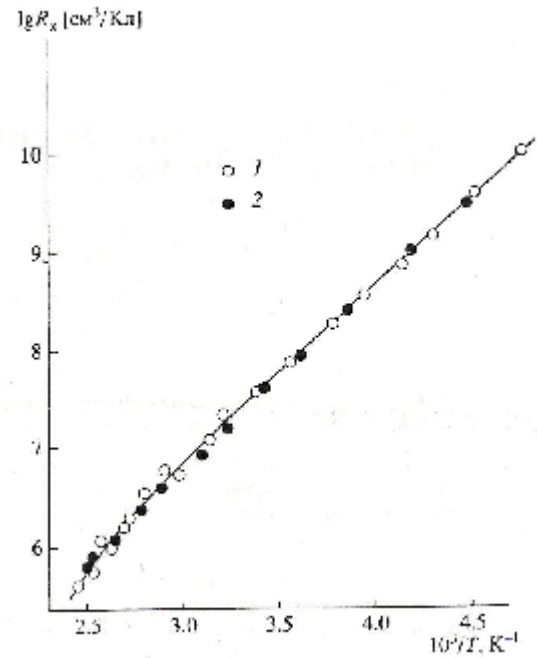
Во втором случае наблюдалась значительная сублимация образцов, более интенсивная с мест нарушений кристаллической решетки. То есть в процессе такой термообработки происходило термическое травление образца, проникающее на значительную глубину. На поверхности образцов, в основном на границах структурных дефектов, были обнаружены кристаллы красного цвета, что может быть объяснено изменением состава кристалла в сторону увеличения Mn за счет испарения атомов кадмия кристалла в объем ампулы. Поэтому отжиг проводился в атмосфере аргона. Термообработка с охлаждением в атмосфере аргона (для исключения сублимации) привела к стабилизации проводимости и коэффициента Холла и возрастанию подвижности дырок в области низких температур.

Улучшение стабильности электрофизических параметров отожженных в атмосфере аргона и медленно охлажденных образцов по мнению авторов работы [19] может быть обусловлено уменьшением количества собственных и примесных дефектов, которые образуют ассоциаты с небольшой энергией связи, вследствие приближения состояния кристалла к равновесному в процессе охлаждения. Об уменьшении концентрации рассеивающих центров в таких образцах свидетельствует увеличение подвижности в области низких температур (Рисунок 1.4в). При режимах охлаждения происходило возрастание коэффициента пропускания от 65 до 70 %. Наблюдаемое увеличение коэффициента пропускания можно объяснить уменьшением концентрации и размеров включений теллура при термообработке в парах кадмия. Величина магнитной восприимчивости при этом оставалась неизменной. Нестабильность электрофизических свойств в кристаллах нелегированного CdTe p – типа проводимости можно объяснить образованием или распадом ассоциатов, в состав которых входят собственные дефекты и однократно и двукратно ионизованные вакансии, так как проведенная термообработка не влияла на состояние атомов Mn в решетке Cd_{1-x}Mn_xTe (величина χ не зависела от отжига).

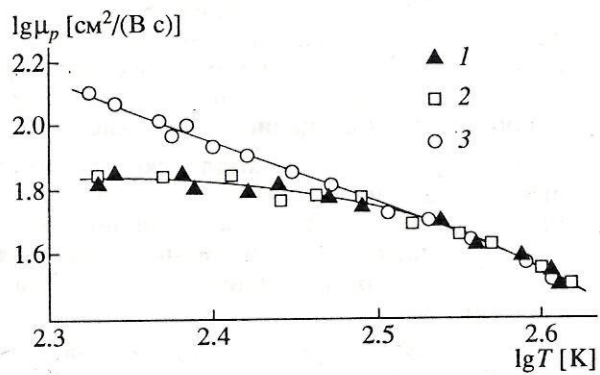
В работе [3] нелегированные кристаллы Cd_{1-x}Mn_xTe ($x = 0,05; 0,1; 0,15; \text{ и } 0,2$) p – типа подвергались термообработке в присутствии Cd, As, Cu, Au и в вакууме. Тонкие слои Cu и Au предварительно напылялись на образцы, которые затем выдерживались при температуре 650 – 750°C в течение 2 – 3 суток. В исходных кристаллах концентрация дырок при комнатной температуре составляла $\sim 10^{16} \text{ см}^{-3}$ и их подвижность была равна $50 \text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$. Отжиг в присутствии Cd, As, Cu и Au приводил к уменьшению концентрации дырок до $10^{12} - 10^{15} \text{ см}^{-3}$ при 300 К и не оказывал влияние на подвижность. Из измеренных температурных зависимостей проводимости в интервале температур 76 – 300 К были определены значения энергии активации акцепторов. В нелегированных образцах был обнаружен энергетический уровень дырок с энергией ионизации 0,18 эВ (по отношению к потолку валентной зоны), который, вероятно, связан с вакансиями кадмия. Отжиг образцов в присутствии Cd, As, Cu и Au приводил к появлению уровней с энергией ионизации 0,35 и 0,45 эВ. Термообработка в вакууме не вызывала существенного изменения электрических свойств образцов.



а)



б)



в)

Рис. 1.4. Температурная зависимость коэффициента Холла кристаллов $\text{Cd}_{0,8}\text{Mn}_{0,2}\text{Te}$: а) - исходные образцы; б) - отожженные с последующим медленным охлаждением и в) - температурная зависимость подвижности носителей заряда (1 – исходные образцы, 2 – охлажденные в режиме выключенной печи, 3 – медленно охлажденные) [19].

1.3. Магнитные свойства соединений $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$

Присутствие магнитных ионов марганца в решетке CdTe приводит к появлению интересных магнитных и магнитооптических свойств, таких как большое отрицательное магнитосопротивление, гигантское вращение плоскости поляризации света в магнитном поле и др. [16]. С другой стороны полумагнитные полупроводники (ПМП) можно рассматривать как промежуточный класс веществ между немагнитными и магнитными полупроводниками. Изменяя содержание магнитной компоненты в кристаллах и внешние условия (температуру и магнитное поле), можно осуществлять переход от одного крайнего типа полупроводников к другому и выделить те особенности, которые обусловлены наличием локализованных магнитных моментов.

Именно эффект Фарадея в достаточной мере отражает разнообразные специфические свойства новых материалов, объединяя и синтезируя два мощных раздела физики – оптику и магнетизм и, что немаловажно, обладает наряду с фундаментальной, четкой прикладной направленностью. Эффект Фарадея заключается во вращении плоскости поляризации линейно поляризованного излучения в среде под действием продольного магнитного поля H [20]. Феноменологически эффект Фарадея представляется следствием возникновения в магнитном поле различий характеристик среды для право- и левополяризованных компонент излучения.

В твердых растворах $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ в небольших магнитных полях ($H = 30$ кЭ) зарегистрированы большое спиновое расщепления экситонной линии (до десятков мэВ) и значительное усиление фарадеевского вращения (ФВ) в соответствующей спектральной области [21, 22].

Основное качественное отличие между ПМП и обычными полупроводниками (например, между $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ и $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$) состоит в существенности для первых обменного взаимодействия между магнитными ионами и зонными носителями заряда, которое начинает проявляться только при наложении внешнего магнитного поля. В отсутствии же магнитного поля характер протекания электронных процессов и перестройка зонной структуры при изменении x для кристаллов указанных типов во многом сходны.

Понимание механизмов гигантского фарадеевского вращения важно и с практической точки зрения. Величина вращения плоскости поляризации света определяется главным

образом, зеемановским расщеплением энергетических уровней во внешнем магнитном поле. Для широкозонных ПМП, в частности, для кристаллов $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$, основными типами электронных переходов являются экситонные, междузонные, внутрizonные, внутрицентровые в ионах Mn^{2+} , а также переходы, связанные с примесями и дефектами решетки. При низких температурах в области края фундаментального поглощения доминирующая роль принадлежит экситонным переходам, поэтому гигантское спиновое расщепление основной экситонной полосы в магнитном поле является определяющим фактором при возникновении большого фарадеевского вращения в ПМП.

Характерной особенностью ПМП является их способность в зависимости от содержания магнитной компоненты и температуры существовать в диамагнитном, парамагнитном, антиферромагнитном или ферромагнитном состояниях и в состоянии спинового стекла [23].

В $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ наблюдался также эффект намагничивания вещества мощным циркулярно – поляризованным излучением (обратный эффект Фарадея) [24]. Однако, вопреки ожиданиям, величина обнаруженного эффекта оказалась очень малой. Тем не менее, важность наблюдения обратного эффекта Фарадея заключается в возможности получения новой информации о процессах спинового обмена и спин – решеточной релаксации в такого рода кристаллах.

В работах [17, 18] была определена магнитная восприимчивость кристаллов $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ ($0,1 \leq x \leq 0,3$). При повышении содержания марганца (от 0,1 до 0,3) магнитная восприимчивость кристаллов возрастала и в области температур от 80 до 300 К подчинялась закону Кюри – Вейсса с отрицательным значением характеристической температуры θ для всех составов, что свидетельствует о появлении антиферромагнитных взаимодействий между ионами марганца. С увеличением концентрации последнего абсолютное значение θ увеличивалось, что хорошо коррелируется с данными работ [25, 26].

1.4. Исследование оптических и фотоэлектрических свойств кристаллов $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$

Взаимодействие электромагнитного излучения с твердым телом является одним из самых эффективных и весомых экспериментальных методов, который дает достоверную

информацию об экситонных состояниях в кристаллах. Экситонные эффекты играют важную роль в формировании красной границы фундаментального поглощения, и исследование влияния электрического поля дает обычно полезную информацию об экситонах в полупроводнике. Представляется интересным изучение электрооптических эффектов в твердых растворах $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ при освещении светом с энергиями квантов, близкими к линии поглощения экситона.

Исследования электроотражения кристаллов $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ с различным содержанием ионов марганца ($0,0005 \leq x \leq 0,6$) при температурах 77 К и 4,2 К [27] показало, что спектральная зависимость второй гармоники электроотражения состоит из трех пиков – двух положительных (при 77 К: 1,582 эВ и 1,5910 эВ) и одного отрицательного (при 77 К – 1,5875 эВ). Положение отрицательного пика соответствует экситонной линии. При переходе от 77 К к 4,2 К экситонная линия смещается на величину, равную 10 мэВ, в область больших энергий. Рост напряженности электрического поля приводит к увеличению всех трех пиков, без изменения их относительной величины.

У образца с $x = 0,0005$ помимо пиков, соответствующих экситонной линии появляется дополнительный положительный пик в области меньших энергий. При 77 К он отстоит от экситонной линии на 19 мэВ, а при $T = 4,2$ К – на 12 мэВ. Интенсивность дополнительного пика возрастает с увеличением напряженности электрического поля значительно быстрее, чем интенсивность экситонных пиков. В полях $\sim 10^4$ В/см при 4,2 К дополнительный пик практически перекрывает экситонную линию в электроотражении. Для кристаллов с $x = 0,05$ появляется не один, а два положительных пика и с увеличением напряженности электрического поля дополнительные пики ведут себя по отношению к экситонным так же, как в случае кристаллов с $x = 0,0005$. Природа дополнительных пиков обусловлены атомами марганца, которых в исследованных твердых растворах с $x = 0,05$ достаточно много. Т.к. энергии дополнительных пиков близки к положению линии свободного экситона, возникновение этих пиков также может быть обусловлено влиянием электрического поля на экситоны, связанные с марганцем.

Измерения фотопроводимости показали, что для образцов обоих составов ($x = 0,0005$ и $x = 0,05$) с увеличением содержания марганца минимумы на спектрах фотопроводимости, соответствующие линии экситонного отражения, смещаются в область больших энергий аналогично сдвигу экситонных линий в спектрах отражения. Также, в спектрах

фотопроводимости имеются некоторые особенности. При энергиях, соответствующих дополнительным пикам в электроотражении, появляются четко выраженные максимумы. Но для кристаллов с $x = 0,0005$ при $T = 77$ К возникает лишь один максимум фототока, совпадающий по энергии с первым положительным пиком в спектре электроотражения. Для кристаллов же с $x = 0,05$ при 77 К наблюдаются два максимума. Другая особенность состоит в том, что с ростом напряженности электрического поля, помимо увеличения дополнительных максимумов фототока для кристаллов с $x = 0,05$ наблюдается расщепление первого пика на несколько компонент, причем с понижением температуры расщепление проявляется отчетливее.

Были исследованы спектры поглощения при температурах 78 К и 293 К для кристаллов $Cd_{1-x}Mn_xTe$ с $0 \leq x \leq 0,5$ [27]. Анализ спектров показал, что край поглощения смещается в сторону больших энергий при увеличении концентрации марганца, что объясняется ростом ширины запрещенной зоны в кристаллах $Cd_{1-x}Mn_xTe$ при увеличении концентрации Mn. Сравнение спектров поглощения для температуры $T = 78$ К и $T = 293$ К показывает, что все линии с увеличением температуры смещаются в сторону меньших энергий. Это обусловлено тем, что ширина запрещенной зоны уменьшается с температурой. Край фундаментальной полосы поглощения при температуре 78 К формируется свободными экситонами, энергия которых для составов $0 \leq x \leq 0,5$ подчиняется правилу Вегарда. При росте температуры от 78 К до 293 К красная граница фундаментальной полосы смещается в область больших энергий с термическим коэффициентом в пределах от $2,8 \cdot 10^{-4}$ К⁻¹ для $x = 0,01$ до $4,6 \cdot 10^{-4}$ К⁻¹ для $x = 0,3$.

Анализ спектров отражения кристаллов $Cd_{1-x}Mn_xTe$ с различным содержанием марганца для температуры $T = 293$ К показывает, что с увеличением компоненты x , спектр смещается в сторону больших энергий. Для температуры $T = 78$ К спектры отражения смещаются в сторону больших энергий относительно комнатной температуры. Это связано с изменением ширины запрещенной зоны с ростом температуры.

Селективно возбужденная люминесценция и резонансное комбинационное рассеяние света в полупроводнике $Cd_{1-x}Mn_xTe$ с большим содержанием марганца были исследованы методом низкотемпературной спектроскопии в работе [28]. Показано, что при 4 К в спектре люминесценции $Cd_{1-x}Mn_xTe$ с малыми x , как и в $CdTe$, преобладают линии экситонов, связанных на точечных дефектах.

В случае $\text{Cd}_{0,8}\text{Mn}_{0,2}\text{Te}$, при всех температурах спектр возбуждения имеет ступеньку – в области E_g и после чего интенсивность постепенно уменьшается в сторону больших энергий.

В спектре ФЛ (Рисунок 1.5) при 77 К для большинства образцов $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ ($x < 0,2$) наблюдаются три полосы излучения [8]. Высокоэнергетическая полоса ФЛ обусловлена излучательным распадом экситонов. Изменение ее положения характеризует увеличение с ростом x ширины запрещенной зоны $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ ($x < 0,1$) относительно ее величины в CdTe . Более длинноволновая полоса (A_1) обусловлена, как и в нелегированном p – CdTe , излучательной рекомбинацией электрона из зоны проводимости с дыркой, захваченной мелким акцепторным уровнем A_1 . При $0 < x < 0,1$ в работе [8] не совсем точно определена глубина залегания уровня в запрещенной зоне. Полоса излучения A_2 , обусловленная переходом электрона из зоны проводимости на акцептор с энергией термической ионизации E_{A_2} , отчетливо наблюдалась только на образцах CdTe:Mn и $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ с $x < 0,2$.

На некоторых образцах $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ наблюдался спектр ФЛ, в котором присутствовала только очень слабая полоса ФЛ с интенсивностью, на порядок меньшей, чем в типичном спектре ФЛ.

В структурно – совершенном p – CdTe отсутствует акцептор с энергией ~ 215 мэВ, поэтому, возможно, в $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ таким акцептором является комплекс, состоящий из атомов примеси I группы в подрешетке кадмия (Cu_{Cd} , Ag_{Cd}) и расположенных рядом атомов марганца.

Глубина залегания акцептора в пределах $0 < x < 0,1$ изменяется довольно сильно (более 60 мэВ). Известно, что в CdTe ему соответствует донорно – акцепторный комплекс. В $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ с ростом x величина E_{A_2} , как и E_g увеличивается (последняя за счет изменения энергии дна зоны проводимости). Таким образом, рост энергии E_{A_2} в твердом растворе возможен при увеличении x в том случае, если акцептор включает в себя дефект катионной подрешетки и близко расположенный мелкий донорный дефект, энергетический уровень которого определяется состояниями зоны проводимости.

Экспериментальные результаты обнаружили полосу люминесценции в области длин волн 370 – 385 нм [29], которая, исходя из концепции «идеальности» раствора MnTe в CdTe не должна существовать (Рисунок 1.6 и 1.7).

Исследования спектров люминесценции для образцов с $x = 0,4$ и $0,5$ в широкой области длин волн (Рисунок 1.7) показали, что на длинноволновом краю спектра наблюдается

полоса (с максимумом около 623 нм) внутрицентровых переходов ${}^4T_1 \rightarrow {}^6A_1$ (6S) в ионах Mn^{2+} [5]. При более высоких энергиях наблюдается полоса, соответствующая запрещенной зоне

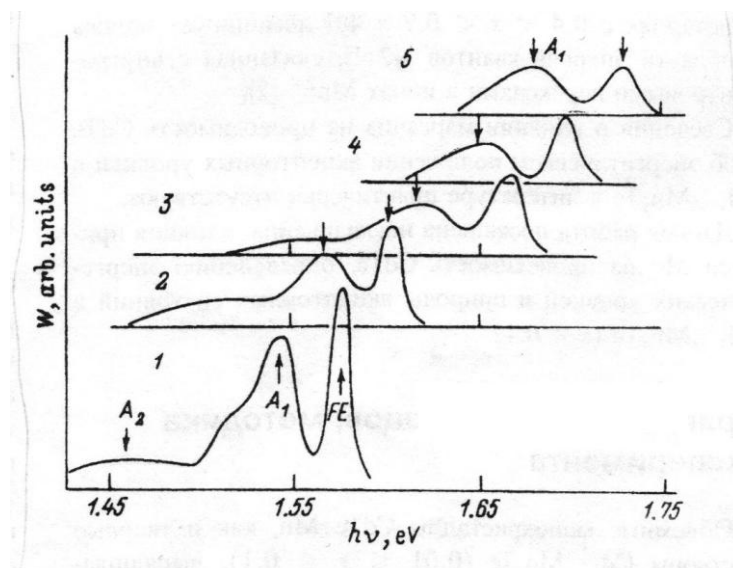


Рис. 1.5. Спектры ФЛ при 77 К монокристаллов CdTe:Mn (1) и $Cd_{1-x}Mn_xTe$ (2-5) различных составов x , %: 2 – 2, 3 – 6, 4 – 8, 5 – 10 [8].

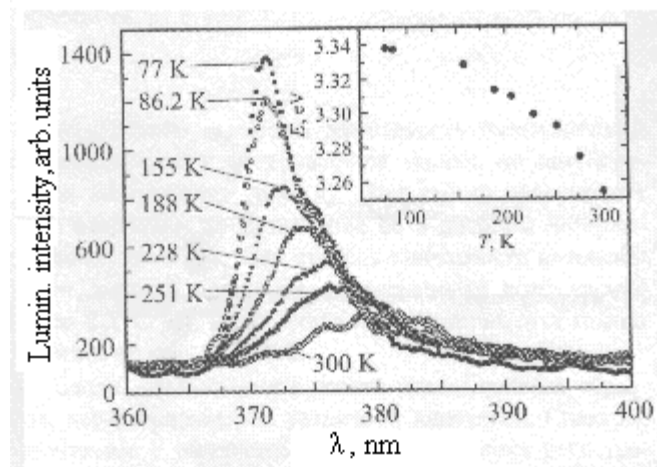


Рис. 1.6. Зависимость полосы люминесценции 3,25 – 3,3 эВ от температуры. На вставке – температурная зависимость положения максимума [29].

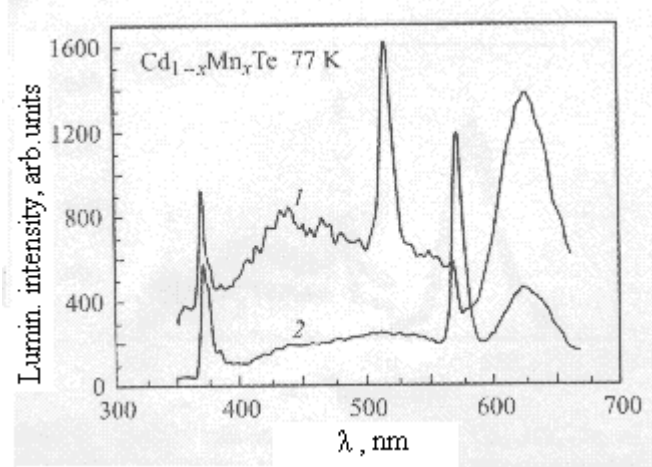


Рис. 1.7. Общий вид спектров люминесценции твердого раствора $Cd_{1-x}Mn_xTe$ при высоких уровнях возбуждения для составов с $x = 0,5$ (1) и $0,4$ (2) [29].

твердого раствора (положение полосы меняется в зависимости от концентрации Mn). В [4, 5, 30] полоса интерпретируется как рекомбинационная люминесценция твердого раствора. Выше от указанных полос в области 450 – 550 нм расположены две неинтенсивные и частично перекрывающиеся широкие полосы; на коротковолновом краю спектра наблюдается узкая полоса в области 370 – 385 нм (около 3,25 эВ). Максимум последней при комнатной температуре приходится на 382 нм (3,24 эВ). Спектры полосы при азотной и промежуточных температурах показаны на Рисунке 1.6 [29] (на вставке приведена построенная по этим данным зависимость положения полосы от температуры). Положение полосы в области 3,25 эВ не зависит от концентрации марганца в исследуемых образцах; также было показано, что зависимость интенсивности люминесценции этой полосы от концентрации марганца близка к линейной. Чтобы исключить возможность того, что эта полоса обусловлена какими – то поверхностными слоями с измененной стехиометрией (например, поверхностным окислом), тот же эксперимент проводился на свежесошлифованной поверхности образца. Полоса 3,5 эВ в этом случае присутствовала в спектрах с обычной интенсивностью. Однако у образца с $x = 0,005$ соответствующая полоса отсутствовала в спектре люминесценции. Выполненные эксперименты позволяют заключить, что, т.к. полосы 3,25 эВ не наблюдается у образцов с очень малой концентрацией марганца, она не имеет технического происхождения. И наоборот, наличие такой же линии у свежесошлифованного образца указывает на то, что линия отражает какие-то собственные свойства материала.

Зонная структура твердого раствора $Cd_{1-x}Mn_xTe$ имеет известный вид [31]. Если предположить, что обнаруженная полоса 371 нм ($\sim 3,25$ эВ) соответствует переходам между зоной проводимости и отщепленной подзоной, следует ожидать, что и положение полосы такого перехода будет зависеть от концентрации марганца, т.к. от этой концентрации зависит и ширина запрещенной зоны материала. Однако такого в эксперименте не наблюдалось. Единственная возможность объяснить эксперимент – предположить, что полоса 3,25 эВ является рекомбинационным излучением кластеров теллурида марганца с кубической решеткой типа цинковой обманки.

В пользу предположения о существовании кластеров MnTe помимо положения полосы свидетельствует и то, что наблюдавшаяся температурная зависимость соответствует типичному виду температурной зависимости ширины запрещенной зоны полупроводников.

Согласуется с этой интерпретацией и линейная зависимость интенсивности обнаруженной полосы от концентрации марганца в образцах.

Существование кластеров MnTe было обнаружено только благодаря высокой интенсивности возбуждения в сочетании с высокой чувствительностью установки. Это связано с тем, что включения кластеров с величиной запрещенной зоны заметно большей, чем для основного материала, не должны сильно сказываться ни на электрических ни на люминесцентных свойствах.

1.5. Получение и свойства тонких слоев $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ и гетеропереходов на основе твердых растворов $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$

Изучение структуры, оптических и электрических свойств пленок представлено в работе [32]. Пленки $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ получали методом термического испарения в вакууме порядка $5 \cdot 10^{-4}$ Па с использованием специального испарителя, конструктивные особенности которого описаны в [33]. Исходным веществом являлись поликристаллические образцы $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ ($x = 0,2; 0,25$). Скорость осаждения составляла 50 нм/с, толщина пленок – 0,3 – 1,0 мкм. В качестве подложек использовали полированные пластинки из оптического стекла К-8 и монокристаллы NaCl. Осаждение проводили как на холодные (комнатная температура), так и на подогретые подложки.

Проведены исследования зависимости структуры пленок от температуры подложки и режимов термообработки. Для этого часть пленок, полученных при температуре подложки $T_{\text{П}} = 290$ К, отжигали при 470, 570, 670 К. Ряд пленок получали также при $T_{\text{П}} = 470 - 670$ К. Процессы кристаллизации пленок контролировали также по величине их удельного электросопротивления. Его измеряли двухзондовым методом.

Идентификация дифрактограмм полученных образцов позволила установить, что в широком диапазоне технологических условий для всех твердых растворов получают однофазные пленки. В случае, когда напыление пленок $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ происходило на холодную подложку, их удельное сопротивление составляло 1 – 40 Ом·см. До отжига пленки представляли собой смесь аморфной и кристаллической фаз. При повышении температуры отжига (от 470 до 670 К) и времени выдержки происходит увеличение доли кристаллической фазы. Удельное электросопротивление таких пленок увеличивалось на несколько порядков

($\rho \sim 10^5 - 10^7$ Ом·см). Пленка $\text{Cd}_{0,8}\text{Mn}_{0,2}\text{Te}$ полностью кристаллизуется при температуре отжига 670 К и времени выдержки 10 мин. Дальнейшее повышение температуры отжига не приводило к изменению интенсивности рефлексов на дифрактограмме, удельное электросопротивление почти не изменялось.

В зависимости от температуры подложки установлены режимы синтеза, при которых осуществляется кристаллизация пленок. Результаты исследований даны в Таблице 1. 2 на примере состава с $x = 0,25$. Как видно из данных таблицы 1.2 пленки состава $x = 0,25$ полностью переходят в кристаллическое состояние при температуре подложки 470 К и последующем отжиге при 670 К в течение 10 мин.

Таблица 1.2.Режимы синтеза и параметры пленок $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ [32]

№ пленок	$T_{\text{п}}$, К	$T_{\text{отж}}$, К	$\tau_{\text{отж}}$, мин	d , мкм	ρ , Ом·см	$V_{\text{кр.ф.}}$, %
П-39	290	-	-	0,28	13,0	33
П-37	470	-	-	1,40	$4 \cdot 10^6$	43
П-37	470	670	10	1,40	$2 \cdot 10^8$	100
П-35	570	-	-	0,85	$6 \cdot 10^7$	81
П-35	570	590	100	0,85	$5 \cdot 10^8$	86
П-36	670	-	-	0,27	$2 \cdot 10^7$	100
П-36	670	670	10	0,27	$3 \cdot 10^7$	100

Спектры отражения и пропускания пленок снимали при комнатной температуре в области края собственного поглощения. Вычисленные по значениям отражения R и пропускания T спектры поглощения для пленок с разным составом приведены на Рисунке 1.8. Поглощение вблизи края фундаментального поглощения резко возрастает до значений порядка 10^4 см^{-1} , а затем продолжает плавно расти с увеличением энергии фотонов. Оптическая ширина запрещенной зоны, определенная из этих кривых, составляет 1,6 – 1,8 эВ в зависимости от содержания марганца. Сведения об оптических характеристиках (оптической ширине запрещенной зоны, коэффициенте преломления n , коэффициенте экстинкции k и коэффициенте поглощения α пленок разных составов приведены в Таблице 1.3. Как видно из таблицы, значения оптических характеристик пленок в значительной степени определяются их структурным состоянием. Так, для одного и того же состава ($x = 0,2$)

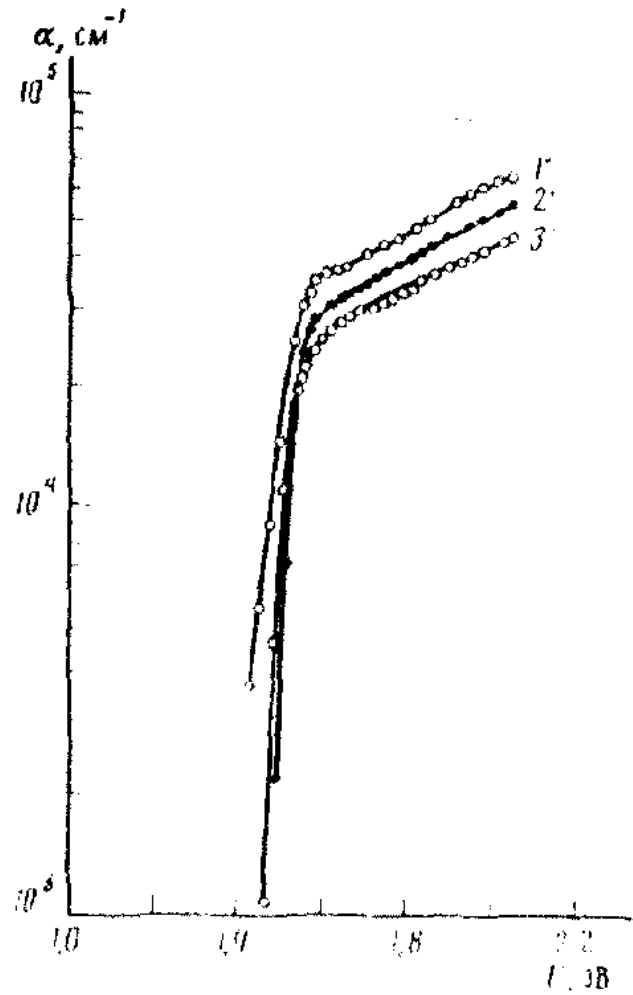


Рис. 1. 8. Спектры поглощения кристаллических пленок $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$: $x=0,15$ (1); $0,20$; (3); $0,25$ (2) [32].

Таблица 1.3. Оптические характеристики кристаллических пленок $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ [32]

x	$E_g, \text{эВ}$	$\alpha \cdot 10^{-4}, \text{см}^{-1}$	k	n	$V_{\text{кр.ф.}}, \%$
0,20	-	4,88	0,299	1,43	30
0,20	-	7,39	0,453	1,81	20
0,20	1,68	3,25	0,199	2,18	100
0,25	1,70	2,73	0,167	2,39	100
0,25	1,78	3,45	0,211	1,84	100

значения коэффициентов преломления n для кристаллических пленок значительно больше, чем для частично – кристаллических, в то время как величины коэффициентов k и α , наоборот, больше для частично – кристаллических.

Одним из наиболее интенсивно развивающихся направлений современной физики является исследование полупроводниковых структур с пониженной размерностью. В работе [34] приведены результаты экспериментального исследования спектров оптического поглощения нанокристаллов $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$, диспергированных в полимерные матрицы. При этом основное внимание обращалось на трансформацию оптических спектров при переходе от объемных образцов к нанокристаллам.

Объектом исследования были полимерные пленки, в объем которых вводилось некоторое количество микрочастиц $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$. Анализ оптических спектров, снятых в температурном интервале 4,2 – 300 К обнаружил коротковолновый сдвиг края поглощения нанокристаллов в сравнении с объемными кристаллами.

В работе [35] впервые предложен новый метод получения нанокристаллов $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ с помощью лазерного напыления из комбинированной мишени, состоящей из полупроводника и кварцевого стекла SiO_2 , а также изучены их магнитооптические свойства.

Для лазерного напыления применялись мишени двух видов. В первом случае одна половина круглой мишени заполнялась монокристаллическим $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ ($x = 0,25$), а другая – пластинкой SiO_2 ; в процессе напыления лазерный луч поочередно направлялся то на одну, то на другую половину мишени. Во втором случае применялась композитная мишень и производилась одновременная абляция полупроводникового и диэлектрического материалов. В качестве подложек применялись кристаллический сапфир или стекло, их температура могла изменяться в пределах 20 – 300°C.

Проведенный электронно-графический анализ показал наличие в напыленных слоях полупроводниковых кристаллитов со средними размерами от 8 до 20 нм.

Анализ спектральных зависимостей угла фарадеевского вращения θ (за вычетом угла вращения подложки) для нанокристаллической и сплошной пленок толщиной $d = 450$ нм для одного и того же состава показал, что качественно приведенные зависимости для нанокристаллов и объемных материалов не обнаруживают существенного различия.

Проведенные исследования ЭФ в нанокристаллах при гелиевых температурах показали, что измерения в сильных импульсных магнитных полях с напряженностью до

200 кЭ показывают, что угол фарадеевского вращения нанокристаллов в указанном диапазоне изменяется по линейному закону, в отличие от типичной для объемных полумангнетиков магнитолевой зависимости с насыщением в больших полях. Обнаруженная закономерность согласуется с магнитолевой зависимостью зеемановского сдвига края поглощения для нанокристаллов $Cd_{1-x}Mn_xTe$ [36].

При разработке каскадных преобразователей необходимо иметь набор солнечных элементов из полупроводников с различной шириной запрещенной зоны, изменяющейся в широких пределах. Кроме того, материалы, входящие в каскадный СЭ, должны соответствовать друг другу по параметрам кристаллической решетки и обладать свойствами, обеспечивающими возможность осаждения их в виде эпитаксиальных слоев, образующих единую структуру. Перечисленным требованиям удовлетворяют трехкомпонентные соединения $MnTe - CdTe$, которые позволяют получать соединения с изменяющейся шириной запрещенной зоны от 1,5 до 2,7 эВ в зависимости от содержания x . Этот сплав кристаллизуется в структуру цинковой обманки, стабилен, поглощение излучения в нем сопровождается прямыми оптическими переходами, процесс его получения достаточно прост.

В работе [37] сообщается о получении новых фотопреобразовательных структур на основе объемных гомогенных кристаллов $Cd_{1-x}Mn_xTe$ и представлены результаты исследований фотоэлектрических явлений в этих структурах, что открывает возможности изучения их взаимосвязи с внешними магнитными полями.

Создавались фоточувствительные сварные точечные структуры св/ $Cd_{1-x}Mn_xTe$. Такие структуры образовывались в результате электрического разряда конденсатора между двумя тонкими ($d = 10 - 15$ мкм) проводниками, материалом которых обычно служили Pt или Ag. В результате оптимизации условий получения контакта металлический проводник – кристалл удалось воспроизводимо изготовить выпрямляющие точечные структуры св/ $Cd_{1-x}Mn_xTe$. Такая технология открывает также новые возможности изучения однородности распределения фотоэлектрических параметров по площади пластин $Cd_{1-x}Mn_xTe$. Исследования показали, что максимальное выпрямление достигается при $x = 0$. Это, по – видимому, определяется более высоким уровнем технологии [38, 39], позволяющей выращивать достаточно совершенные монокристаллы $CdTe$ n – и p – типов.

В Таблице 1.4 представлены типичные результаты измерений фотоэлектрических параметров полученных типовых структур при $T = 300$ К.

Таблица 1.4. Фотоэлектрические параметры структур св/ $Cd_{1-x}Mn_xTe$ ($T = 300$ К) [37]

x , mol %	K ($U \approx 2$ V)	R_o, Ω	U_o, V	$\hbar\omega^m, eV$	δ, eV	$S^m_U,$ V/W	$E^d_G,$ eV	E^{ind}_G, eV
0	10^2	$3 \cdot 10^4$	0,3	1,5-2,4	1,60	200	1,44	
0,35	50	$5 \cdot 10^8$	0,4	1,72	0,09	150	1,63	
0,4	5	$2 \cdot 10^8$	0,5	1,88	0,58	120	1,77	
0,5	2	$6 \cdot 10^8$	0,4	2,03; 2,15	0,25	5	1,94	1,9
0,7	5	$2 \cdot 10^8$	0,6	2,9-3,2	$> 1,2$	3	2,5	

Как видно из таблицы, остаточное сопротивление R_o возрастает с добавлением Mn при $x > 0$, как и удельное сопротивление однородных кристаллов твердых растворов. Можно полагать, что в процессе статистического замещения между атомами Cd и Mn резко увеличивается степень компенсации вещества. В то же время напряжение отсечки U_o оказывается намного ниже значения, ожидаемого для барьеров, которые удалось получить на твердых растворах алмазоподобных полупроводников, к которым относится $Cd_{1-x}Mn_xTe$.

Освещение св/ $Cd_{1-x}Mn_xTe$ вызывает появление фотовольтаического эффекта, в результате чего полупроводниковые пластины заряжаются положительно, что отвечает полярности выпрямления в полученных структурах. Максимальная вольтовая фоточувствительность S^m_U , как видно из таблицы, достигнута в структурах, полученных на монокристаллах с составом $x = 0$.

Были получены спектры относительной квантовой эффективности фотопреобразования $\eta(\hbar\omega)$ структур. Резкий рост фоточувствительности начинается при энергии фотонов $\hbar\omega \geq 0,9 - 1$ эВ. На длинноволновом крыле спектров $\eta(\hbar\omega)$ для структур с различным значением x можно выделить широкую полосу, максимум которой центрирован в области $\hbar\omega \approx 1,3$ эВ. Эта полоса усиливается и уширяется в коротковолновую спектральную область с ростом концентрации атомов Mn. При $\hbar\omega \geq 1,4$ эВ в спектрах фоточувствительности происходит длинноволновой рост η до максимального значения вольтовой фоточувствительности S^m_U (см. Таблицу 1.4).

Полученные спектры $\eta(\hbar\omega)$ позволяют высказать важное заключение о том, что концентрация ионов Mn в кристаллах твердых растворов $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ контролирует протяженность спектрального диапазона и фоточувствительность новых структур.

Анализ формы длинноволнового края полученных спектров фотоактивного поглощения $\eta(\hbar\omega)$ структур на твердых растворах $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ с позиций теории фундаментального поглощения алмазоподобных полупроводников показал, что в области составов $x = 0-0,5$ краевое поглощение формируется прямыми межзонными переходами [40, 41]. Край фундаментального поглощения кристаллов при $x = 0,7$ формируется как прямыми, так и непрямыми межзонными переходами.

В течение многих лет люминесценция является мощным инструментом для детектирования терагерцевых акустических фононов в твердых телах [42]. В разбавленных магнитных материалах, таких как $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$, присутствует система магнитных ионов, которая сильно взаимодействует с фононами и носителями зарядов [5, 43].

В работе [44] представлены результаты первых экспериментов, где осуществляется детектирование субтерагерцевых акустических фононов с помощью люминесценции квантовых ям CdTe, заключенных между $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ – барьерами. Такой метод может использоваться для получения информации о механизмах спин – фононного взаимодействия в полумагнитных полупроводниках.

Исследуемая структура содержала четыре CdTe – квантовых ям различной ширины (9,0, 4,0 1,8 и 1,2 нм). Структура была выращена молекулярно – лучевой эпитаксией на полуизолирующей подложке GaAs толщины 0,38 мм. КЯ были разделены $\text{Cd}_{0,6}\text{Mn}_{0,4}\text{Te}$ – барьерами толщиной 50 нм.

Измерялась люминесценция КЯ 1,8 нм, спектр которой при стационарном возбуждении (в отсутствии неравновесных фононов) содержит одну экситонную линию, спектральное положение которой при $T = 1,8$ К сильно зависит от магнитного поля. Наблюдался длинноволновой сдвиг линии экситонной люминесценции $\Delta E_B = E_0 - E_B$ (E_0 , E_B – энергия экситонных переходов в отсутствие и при приложении магнитного поля соответственно). Этот сдвиг вызван гигантским зеемановским расщеплением зонных состояний и обусловлен сильным обменным взаимодействием между носителями зарядов в CdTe – КЯ и локализованными ионами Mn в $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ – барьерах [45]. Известно, что ΔE_B сильно уменьшается с повышением температуры, что объясняется термическим заселением

вышележащих зеемановских подуровней ионов Mn и, соответственно, уменьшением магнитной восприимчивости носителей, локализованных в КЯ [46]. Идея представленных экспериментов заключалась в увеличении температуры системы ионов Mn под воздействием неравновесных фононов теплового импульса и, тем самым, уменьшением ΔE_B . Длина свободного пробега фононов имеет сильную частотную зависимость и, таким образом, низкоэнергетические фононы с $\hbar\omega \leq 1$ мэВ могут проходить баллистически (без рассеяния) расстояния в несколько миллиметров. Высокочастотные фононы сильно рассеиваются в объеме GaAs и достигают детектора диффузно [47]. Фактически подложка из GaAs является фильтром для высокочастотных фононов, которые распространяются от фононного генератора.

Спектральная чувствительность полученного люминесцентного детектора определяется энергетическим спектром ионов Mn, которые разогреваются неравновесными фононами. В разбавленных магнитных полупроводниках система ионов Mn содержит парамагнитные спины и кластеры, состоящие из антиферромагнитно взаимодействующих спинов. Относительный вклад парамагнитных спинов и кластеров определяется содержанием Mn и температурой [5]. Гигантское зеемановское расщепление определяется, в основном, парамагнитными спинами и частично кластерами с нечетным количеством ионов Mn. Взаимодействие как с низко- так и с высокочастотными фононами может отвечать за наблюдаемый фононный сигнал. Низкочастотные фононы могут вызывать прямые резонансные переходы между зеемановскими подуровнями ионов Mn [48]. Высокочастотные фононы могут взаимодействовать с кластерами спинов, которые имеют ряд возбужденных состояний с энергиями в несколько мэВ [49]. Это частично уменьшает экситонное расщепление, вызванное кластерами с ненулевым магнитным моментом. В свою очередь, если взаимодействие между возбужденными кластерами и парамагнитными спинами является достаточно сильным, то возбуждение перейдет от кластера к индивидуальному спину (непрямой орбаховский процесс) [48], и таким образом дает вклад в экситонное расщепление, определяемое парамагнитными спинами. Следует отметить, что возбуждение спиновых волн может также давать вклад в наблюдаемый сигнал как результат поглощения низкочастотных фононов [50].

Гигантское спиновое расщепление зон в гетероструктурах из чередующихся магнитосмешанных и немагнитных слоев, возникающее из – за обменного взаимодействия

носителей заряда с магнитными примесями [21], позволяет изменять глубину квантовых ям внешним магнитным полем и приводит к расщеплению в магнитном поле экситонных линий.

Важным вопросом при изучении гетероструктур является исследование влияния несовершенств структуры на их физические свойства. несовершенства могут быть связаны как с условиями выращивания кристалла, так и с флуктуациями состава. При этом второй тип несовершенства присутствует всегда независимо от способа выращивания структуры. Одним из путей изучения дефектов структуры является исследование формы экситонных спектров. Рассеяние экситонов на несовершенствах приводит к уширению полос. Влияние флуктуаций состава на экситонные спектры в гетероструктурах с немагнитными примесями исследовались в работе [51]. В полумагнитных полупроводниках такое влияние должно быть значительным, поскольку магнитные примеси вследствие обменного взаимодействия с носителями существенно определяют энергетический спектр экситонов. Кроме того, в них следует ожидать зависимости уширения линий магнитного поля, отсутствующей в кристаллах с немагнитными примесями. В объемных кристаллах такое уширение рассматривалось в [52]. В гетероструктурах должны проявиться особенности, как связанные с двумерностью системы, так и с перераспределением волновой функции экситона между ямами и барьерами при изменении размеров гетероструктур. В работе [53] рассматривается рассеяние экситонов на флуктуациях концентрации и ориентации спинов примесей в квантовой яме с полумагнитными барьерами CdMnTe/CdTe/CdMnTe. Этот механизм дает бóльший вклад в уширение экситонных полос, чем изменение спектра экситонов при флуктуациях. Последнее в объемных кристаллах приводит к уширению, зависящему от относительной концентрации примесей, и значительно меньшему наблюдаемого экспериментально [52]. В реальных гетероструктурах существуют неоднородности распределения примесей и дефекты технологического происхождения, наличие которых может существенно изменить спектр экситонов. В этом случае именно изменение спектра, а не рассеяние будет определять уширение полос.

1.6. Выводы по главе 1.

Из приведенного выше литературного обзора видно, что твердые растворы $Cd_{1-x}Mn_xTe$ обладают следующими свойствами, которые делают их весьма привлекательными для

полупроводниковой промышленности: возможность изменения типа проводимости кристаллов $Cd_{1-x}Mn_xTe$ в зависимости от концентрации Mn и посредством термической обработки в парах компонентов соединения $Cd_{1-x}Mn_xTe$; изменение ширины запрещенной зоны, показателя преломления, коэффициента поглощения и др., варьируя концентрацию марганца и под влиянием магнитного поля.

Вместе с тем, наиболее детально данный материал исследован как объект с ярко выраженными магнитными свойствами. В литературе практически отсутствуют сведения об энергетическом положении примесных уровней в $Cd_{1-x}Mn_xTe$, явлениях переноса, специфике фотоэлектрических свойств $Cd_{1-x}Mn_xTe$ и структур различного типа на их основе.

Исходя из вышесказанного, была поставлена задача комплексного исследования электрических, оптических и люминесцентных свойств кристаллов и тонких слоев $Cd_{1-x}Mn_xTe$, определения зонной структуры, электрических и фотоэлектрических параметров в зависимости от состава и типа примеси, определения механизмов токопрохождения и фотовольтаического эффекта в гетеропереходах nCdS-p $Cd_{1-x}Mn_xTe$ и изучить их свойства.

Для достижения поставленных целей сформулированы следующие задачи:

1. Исследовать электрические, оптические и фотолюминесцентные свойства кристаллов $Cd_{1-x}Mn_xTe$ ($0 < x \leq 0,5$) в области температур 78K – 293K.
2. Исследовать механические и магнитные свойства кристаллов $Cd_{1-x}Mn_xTe$.
3. Изучить влияние термического отжига в парах Cd, Te и легирования медью на электрические и люминесцентные свойства $Cd_{1-x}Mn_xTe$.
4. Разработать технологию получения тонких пленок $Cd_{1-x}Mn_xTe$ и исследовать их оптоэлектронные свойства.
5. Изготовить гетеропереходы nCdTe-p $Cd_{1-x}Mn_xTe$ и nCdS-p $Cd_{1-x}Mn_xTe$ и исследовать их электрические и фотоэлектрические свойства.

2. ИССЛЕДОВАНИЕ КРИСТАЛЛОВ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $Cd_{1-x}Mn_xTe$

2.1. Структура и механические свойства монокристаллов $Cd_{1-x}Mn_xTe$

Твердые растворы $CdTe - MnTe$ были синтезированы из элементарных компонентов химически чистого Te , Cd (99,999) и Mn (99,998) в соответствии со стехиометрией. Монокристаллы были выращены в двухзонной печи по методу Бриджмена. Поперечный градиент температур в ампуле с соответствующим веществом составлял ~ 6 град/см. Скорость перемещения ампулы была $0,2 \div 0,4$ мм/ч. Были синтезированы десять сплавов $Cd_{1-x}Mn_xTe$ состава с $x = 0; 0,01; 0,05; 0,1; 0,13; 0,2; 0,3; 0,4; 0,46$ и $0,5$. Полученные монокристаллы легко раскалываются вдоль плоскости (100), представляющей зеркальную поверхность.

Химический состав, тип кристаллической решетки, как и изменение параметров кристаллической решетки с изменением количества марганца в растворе, изучалось по методу дифракции рентгеновских лучей. Дифрактограммы были сняты на дифрактометре DRON – 2, используя порошки соответствующих составов.

На Рисунке 2.1 представлены дифрактограммы семейства твердых растворов $Cd_{1-x}Mn_xTe$ для состава с $0 \leq x \leq 0,5$, полученные в результате отражения излучения $Cu_{K\alpha}$ ($\lambda = 1,537 \text{ \AA}$).

Показано, что $MnTe$ растворяется в $CdTe$ во всем изученном интервале концентраций, всегда сохраняя кристаллическую решетку типа цинковой обманки, характерную для теллурида кадмия [54]. Постоянная решетки уменьшается от $6,48 \text{ \AA}$ для $CdTe$ до $6,40 \text{ \AA}$ - для состава с $x = 0,5$. Нетрудно заметить, что угол дифракции 2θ , характерный для семейства поверхностей [111] в кристаллах $CdTe$ медленно увеличивается от $23,9^\circ$ до $24,3^\circ$ для составов с $x = 0$ до $x = 0,5$ соответственно. Это ещё раз доказывает наличие непрерывного ряда твердых растворов $Cd_{1-x}Mn_xTe$ в интервале $0 \leq x \leq 0,5$, что соответствует результатам работы [55].

Постоянная решетки и коэффициент теплового расширения полупроводников – это два основных и важных параметра, которые определяют перспективу технического использования материала для создания сложных структур. Как показывает рентгенограмма в

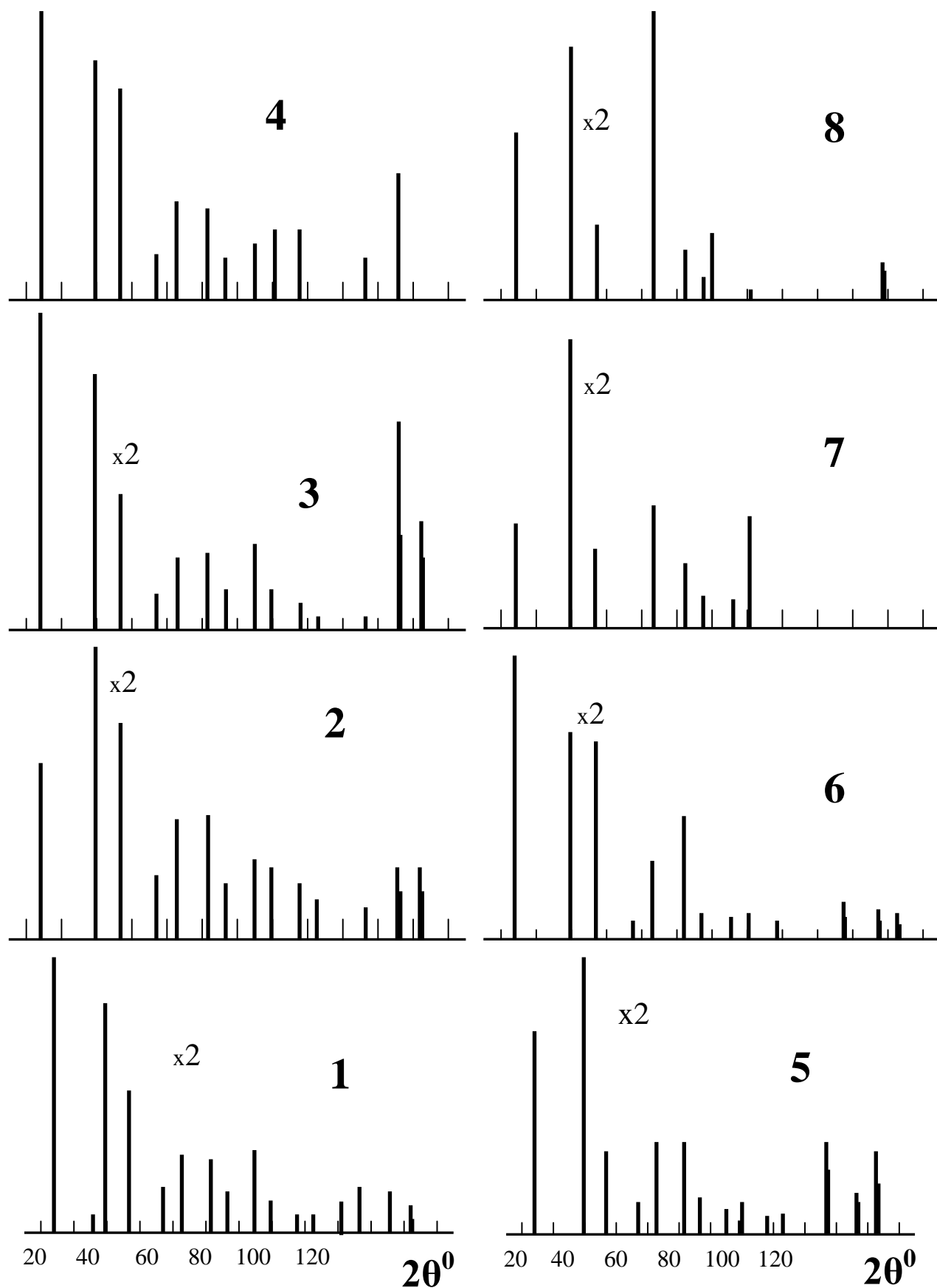


Рис. 2.1. Дифрактограмма составов с x : 1 – 0; 2 – 0,01; 3 – 0,05; 4 – 0,13; 5 – 0,3; 6 – 0,4; 7 – 0,45; 8 – 0,5.

соединениях $Cd_{1-x}Mn_xTe$, постоянная решетки при увеличении параметра x от 0 до 0,5 уменьшается только на $\sim 8\%$, что позволяет отнести этот материал к группе полупроводников, широко используемых в производстве многослойных структур и сверхрешёток на основе бинарных соединений $CdTe$ [56, 57].

Надежность и срок службы приборов непосредственно связаны с совершенством микроструктуры используемых кристаллов и определяются основными механическими параметрами, такими как твердость, хрупкость, напряжение изгиба и т.д. Одним из самых подходящих методов для оценки механических свойств кристаллических материалов является метод микротвердости. При исследованиях был использован метод измерения микротвердости по Виккерсу, при котором в качестве индентора используется четырехгранная алмазная пирамида. Была изучена зависимость микротвердости от величины приложенной нагрузки. Для случая деформирования индентором Виккерса микротвердость определяется по известной формуле [58]:

$$H = \frac{1854 \cdot P}{d^2}, \quad (2.1)$$

где P - величина нагрузки, приложенной к индентору,

d - диагональ остаточного отпечатка.

Известно [59], что в области составов $0 < x < 0.75$ твердые растворы $Cd_{1-x}Mn_xTe$ образуют кристаллическую структуру типа сфалерита. Были изучены твердые растворы кристаллов $Cd_{1-x}Mn_xTe$ со значениями $x=0,13$ и $x=0,5$. Монокристаллы, выращенные по методу Бриджмена, легко раскалывались, формируя гладкие зеркальные поверхности (Рисунок 2.2). Принимая во внимание, что кристаллы $Cd_{1-x}Mn_xTe$ по химическому составу близки к соединению $Cd_{1-x}Zn_xTe$, механические свойства которого детально изучены и описаны в монографии [60], можно ожидать наличие большого сходства в поведении данных соединений. Так, известно, что гранью роста в кристаллах $Cd_{1-x}Zn_xTe$ является плоскость (111), а гранью скола – плоскость (110). Следовательно, можно предположить, что в $Cd_{1-x}Mn_xTe$ также, как и в $Cd_{1-x}Zn_xTe$, раскалывание будет происходить по кристаллографическим плоскостям типа (110).

Иногда на поверхности скола проявлялись ступеньки извилистой формы (Рисунок 2.3а). Кроме того, в некоторых местах поверхность расслаивалась, формируя участки, напоминающие двойники (Рисунок 2.3 б).

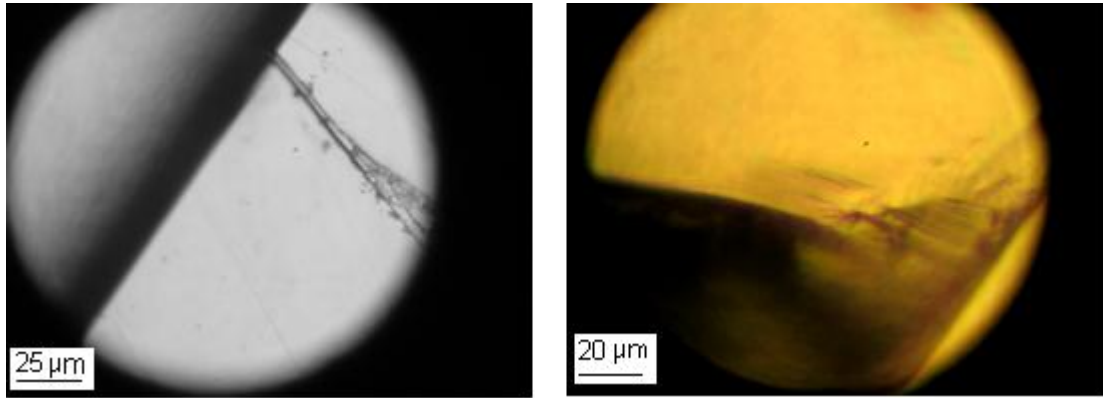


Рис. 2. 2. Грани кристалла $\text{Cd}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{Te}$, выявленные после раскола

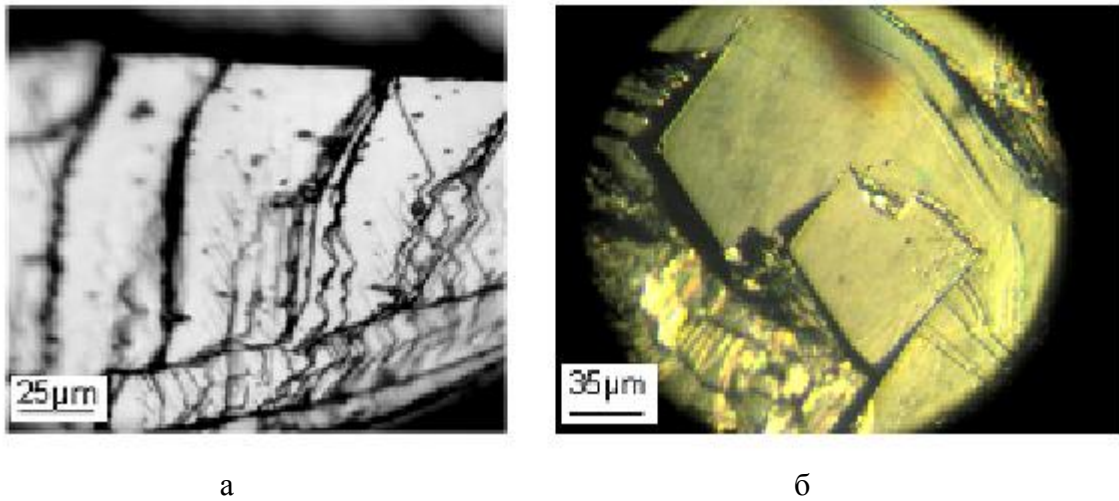


Рис. 2.3. (а) Извилистые ступеньки на поверхности $\text{Cd}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{Te}$; (б) – появление плоскостей, подобных двойникам.

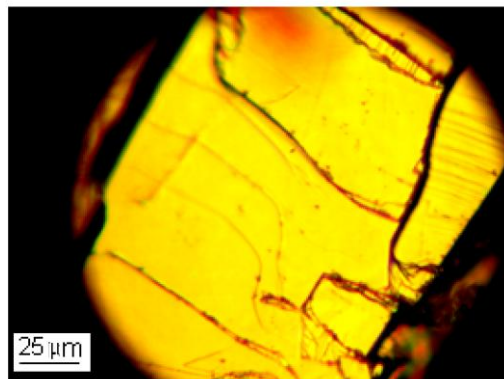


Рис. 2.4. Ступеньки роста, выявляемые на поверхности кристалла $\text{Cd}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{Te}$ после раскола.

Картины микроструктурного исследования поверхностей раскола указывают на то, что кристаллы обладают монофазной структурой, без каких-либо объемных дефектов, а ступеньки на поверхностях ориентированы аналогичным образом (Рисунок 2. 3, 2.4).

Зависимость микротвердости от приложенной нагрузки для изучаемых кристаллов представлена на Рисунке 2.5. Для образцов 1 ($x=0,13$) и 2 ($x=0,5$), поверхности которых представляли собой плоскости скола, было отмечено монотонное уменьшение твердости с увеличением нагрузки (Рисунок 2.5, кривые 1,2). В то же время для образца 3 ($x=0,5$), поверхность которого не соответствовала плоскости скола, а была получена путем шлифования и полировки среза примерно перпендикулярного грани скола, зависимость микротвердости от нагрузки имела более сложный характер. В области малых нагрузок ($P=0,1\text{Н}$) значение микротвердости близко и даже несколько выше, чем соответствующее значение H для такой же нагрузки на грани скола: 826 МПа и 733 МПа для образца 3 и 2, соответственно. С ростом же приложенной нагрузки на образце 3 значения микротвердости резко уменьшались, становясь заметно меньше таковых на образце 2. Так, например, при $P=0,15\text{ Н}$ значения H равны 645 МПа (для обр.3), 734 МПа (для обр.2), а при $P=0,20\text{ Н}$ значение H равно 597 МПа, 683 МПа, для образцов 3 и 2, соответственно. При еще большей нагрузке на индентор ($P=0,5\text{ Н}$) такое различие сохраняется и даже несколько возрастает.

Различие микротвердости на плоскости скола (грань (110)) и на поперечном срезе кристалла (грань с другими индексами, возможно (001)) может быть охарактеризовано как анизотропия твердости II рода, т.е. различная твердость на разных гранях кристалла. Различие микротвердости разных граней кристалла обычно связывают с особенностью его внутреннего строения. Так, в работе [61] указывается, что анизотропия твердости II рода связана с ретикулярной плотностью граней и с величиной сил связей в них. Ретикулярная плотность определяется числом узлов (атомов, молекул), приходящихся на единицу площади данной кристаллографической плоскости. Плоскости с бóльшей ретикулярной плотностью и ковалентной связью между атомами обладают более высокой твердостью. Данное положение, предположительно, справедливо и для кристаллов $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$. В самом деле, грань (110), являясь гранью скола кристалла $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$, одновременно является и гранью с наибольшей ретикулярной плотностью и большой долей ковалентных связей между атомами. Отмеченный эффект четче проявляется при более высоких нагрузках на индентор.

Как следует из Рисунка 2. 5, величина микротвердости зависит и от химического состава соединений. С увеличением концентрации Mn микротвердость возрастает. Так, при

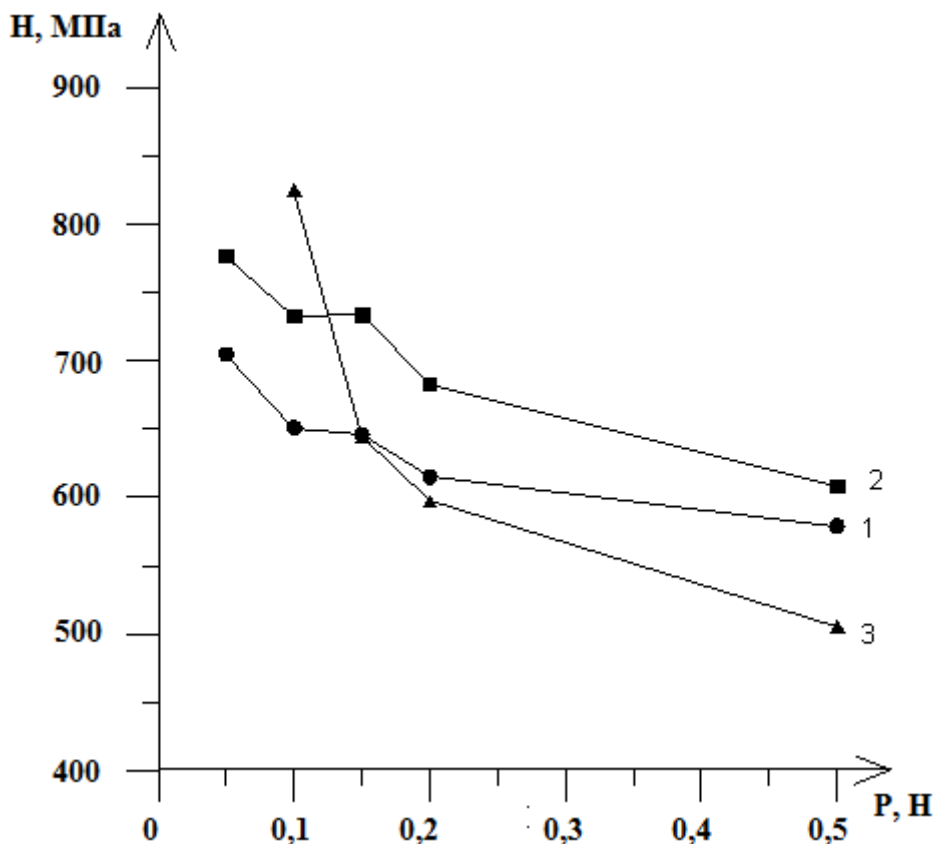


Рис. 2. 5. Зависимость микротвердости кристаллов $Cd_{1-x}Mn_xTe$ от величины приложенной нагрузки на индентор. 1- ($x=0,13$); 2, 3 – ($x=0,5$).

нагрузке 0,15 Н величина микротвердости для $Cd_{0,87}Mn_{0,13}Te$ составляет 646 МПа, а для $Cd_{0,5}Mn_{0,5}Te$, соответственно, 734 МПа.

Следует отметить, что оцененные значения микротвердости свидетельствуют о том, что и одно, и другое соединение обладают сравнительно невысокой твердостью. Как следствие невысокой твердости, образцы проявляют достаточно хорошую пластичность при испытаниях на вдавливание. Это проявляется в форме отпечатков и микроструктуре поверхности вокруг них (Рисунок 2.6). Как следует из рисунка, отпечатки при всех использованных нагрузках являются пластичными, без трещин и разрушений. Вокруг них

формируются линии пластического скольжения материала, количество и размер которых возрастает с ростом нагрузки.

Изменение содержания марганца в кристаллах несколько меняет картину пластического деформирования. Если для состава $\text{Cd}_{0,87}\text{Mn}_{0,13}\text{Te}$ отпечатки являются почти квадратными (Рисунок 2.6), то для состава $\text{Cd}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{Te}$ отпечатки приобретают вытянутую форму, указывающую на проявление анизотропных свойств у кристаллов данного состава. Кроме того, вокруг этих отпечатков меньше просматриваются линии скольжения (Рисунок 2.7).

Однако отпечатки, нанесенные на кристаллы как одного, так и другого состава, имеют вогнутую форму, которая обусловлена изменением рельефа поверхности вокруг отпечатков за счет пластического перемещения материала. Сказанное подтверждается изучением рельефа поверхности в режиме интерференции (Рисунок 2.8). Вытеснение материала на

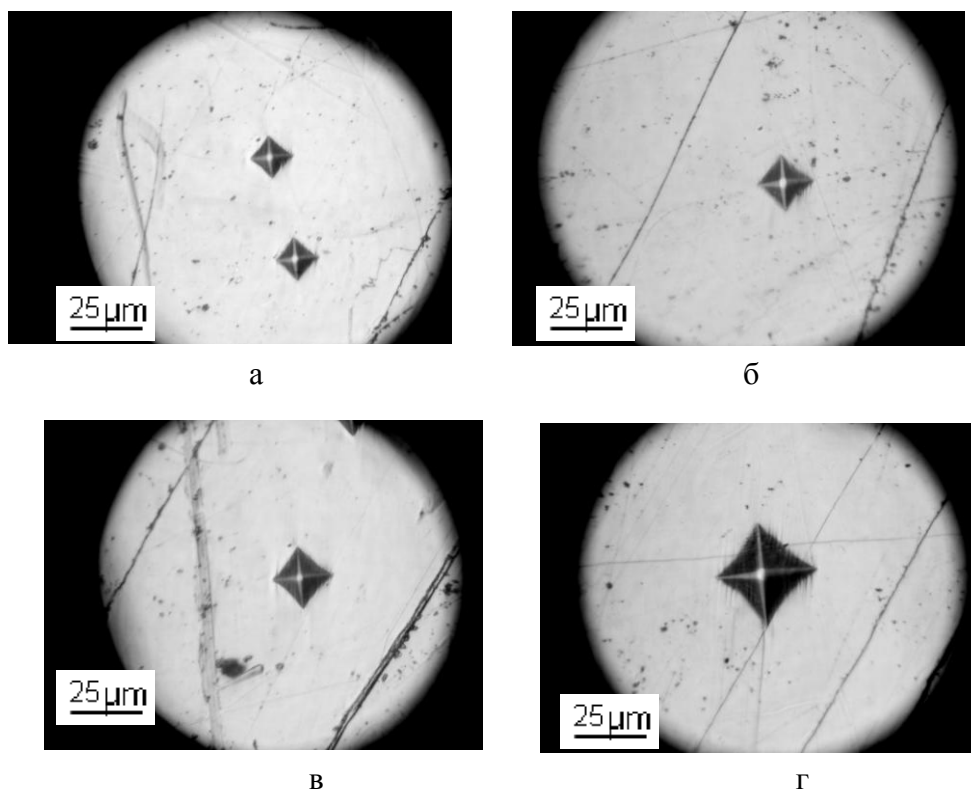
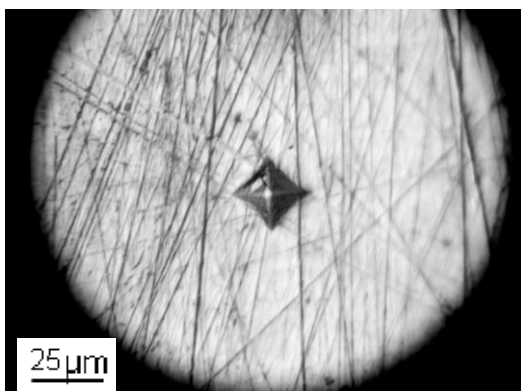
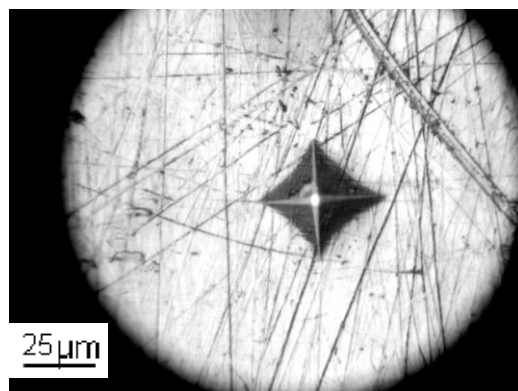


Рис. 2.6. Форма отпечатков и микроструктура поверхности $\text{Cd}_{0,87}\text{Mn}_{0,13}\text{Te}$ вокруг них.
Р, Н: а – 0,1; б – 0,15; в – 0,2; г – 0,5.

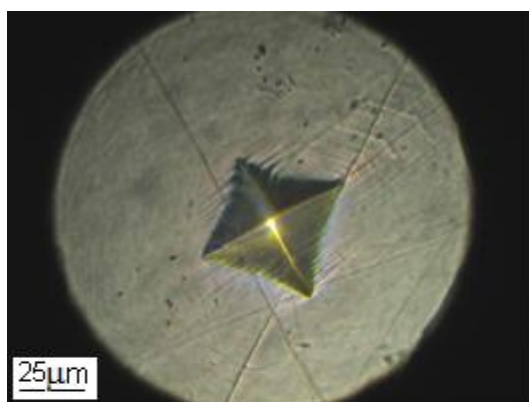


а

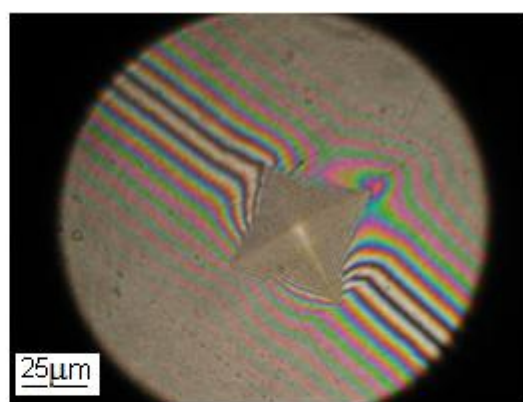


б

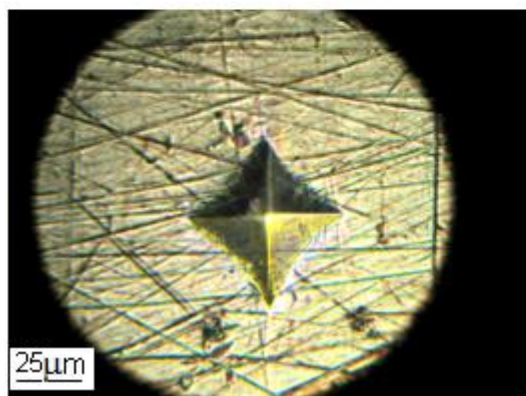
Рис. 2.7. Форма отпечатков и микроструктура поверхности вокруг них на кристаллах $\text{Cd}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{Te}$. Р, Н : а – 0,2; б – 0,5.



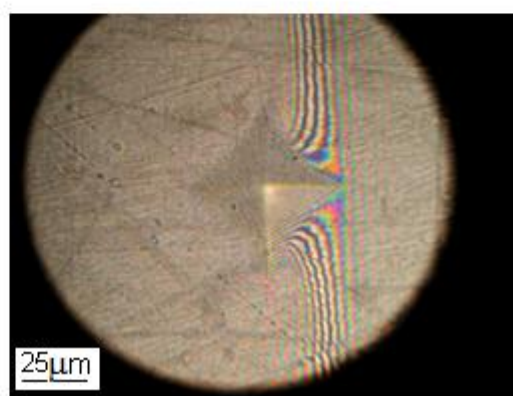
а



б



в



г

Рис. 2.8. Рельеф поверхности вокруг отпечатков в обычном свете (а,в) и в режиме интерференции (б, г); а, б - $\text{Cd}_{0,87}\text{Mn}_{0,13}\text{Te}$; в, г - $\text{Cd}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{Te}$

поверхность в результате пластического течения по плоскостям скольжения типа $\{111\}$ вдоль направлений типа $\langle 110 \rangle$ приводит к подъему поверхности у концов диагоналей, вызывая соответствующее искажение рельефа поверхности [60].

2.2. Методика исследования электрических и фотоэлектрических свойств монокристаллов $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$

Кристаллы разрезались на шайбы параллельно плоскости скола, преимущественно в направлении $[100]$. Шайбы подвергались мокрой шлифовке корундовым порошком М10 и последовательно полировались алмазной пастой АСМ 7/5 и АСМ 3/2. Для окончательной очистки поверхности проводилось химическое травление сначала в более концентрированном растворе $92\text{HBr} + 8\text{Br}_2$, затем сразу в более разбавленном растворе $96\text{HBr} + 4\text{Br}_2$ [62]. После этого шайбы тщательно промывались в дистиллированной воде.

Травление способствовало выявлению блоков в слитке, чтобы вырезанные образцы принадлежали только одному блоку.

Образцы вырезались из шайб с помощью проволоочной резки в виде параллелепипеда, после чего они шлифовались и полировались аналогично шайбам.

Для изучения электропроводности и фотоэлектрической проводимости при различных температурах были изготовлены образцы в форме параллелепипеда с размерами $2 \times 4 \times 0,2 \text{ мм}^3$. В качестве омических контактов были использованы тонкие слои Cu или Al , осажденные термическим испарением в вакууме, или золото, осажденное из раствора AuCl_3 .

Измерение гальваномагнитных явлений в интервале температур 80-400 К были сделаны на установке, блок-схема которой приведена на Рисунке 2.9. Ток через образец подавался от источника постоянного тока (Б5-45А), который предусматривал режим работы как стабилизации тока (0-100мА), так и напряжения с автоматическим переходом из одного режима в другой, если сопротивление нагрузки становится больше чем установлено прибором. Данный источник обладает возможностью автоматической развёртки напряжения от 0 до 50 В, таким образом, возможна автоматическая запись измеряемых параметров. Кроме того, в программе, которая управляла работой установки, предусмотрено измерение тока при каждом изменении температуры. Разность потенциалов между зондами измерялась с помощью цифрового вольтметра Щ-300 и всегда проверялось соотношение входящего

сопротивления аппарата и образца, и в случае большого сопротивления образца ($R > 10$ МОм) для измерения использовался вольтметр В2-36, с входным сопротивлением более 100 МОм.

Питание электромагнита ФЛ-1 осуществлялось от стабилизатора тока, который позволял изменять ток в интервале 0-10 А. Электромагнит давал возможность получать значения индукции магнитного поля в пределах 0 – 1 Тл. Изменение направления магнитного поля осуществлялось с помощью электронной схемы.

Для изменения температуры выше 300 К использовалась цилиндрическая печь. Температура контролировалась с помощью термопары медь – константан. Ошибка в измерениях температуры была $\pm 0,1$ К. Для упрощения процессов измерения, как явлений переноса, так и спектральных характеристик была создана плата, которая позволяет подсоединить к компьютеру до трёх цифровых аппаратов типа Щ-300, управлять и переключать по команде компьютера направление магнитного поля. Образец располагался в изолированном сосуде Дюара согласно схеме.

С помощью этой установки возможно измерить зависимость коэффициента Холла и проводимости от температуры. Коэффициент Холла измерялся в области температур 80 – 300 К, а проводимость – 80 – 400 К.

Проводимость образцов, измеренная по методу обоих зондов, рассчитывалась по формуле

$$\sigma = \frac{I \cdot l}{U \cdot S} \text{ (Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}\text{)}, \quad (2.2)$$

где l – расстояние между зондами,

I – ток, текущий через образец,

S – площадь поперечного сечения образца,

U – разность потенциалов между зондами.

Концентрация была рассчитана согласно коэффициенту Холла из выражения

$$n = \frac{1}{e \cdot R}, \quad (2.3)$$

$$R = \frac{U \cdot d}{I \cdot B}, \quad (2.4)$$

где n – концентрация основных носителей заряда,
 e – заряд электрона,
 R – коэффициент Холла,
 U – напряжение Холла,
 d – размеры образца параллельные магнитному полю,

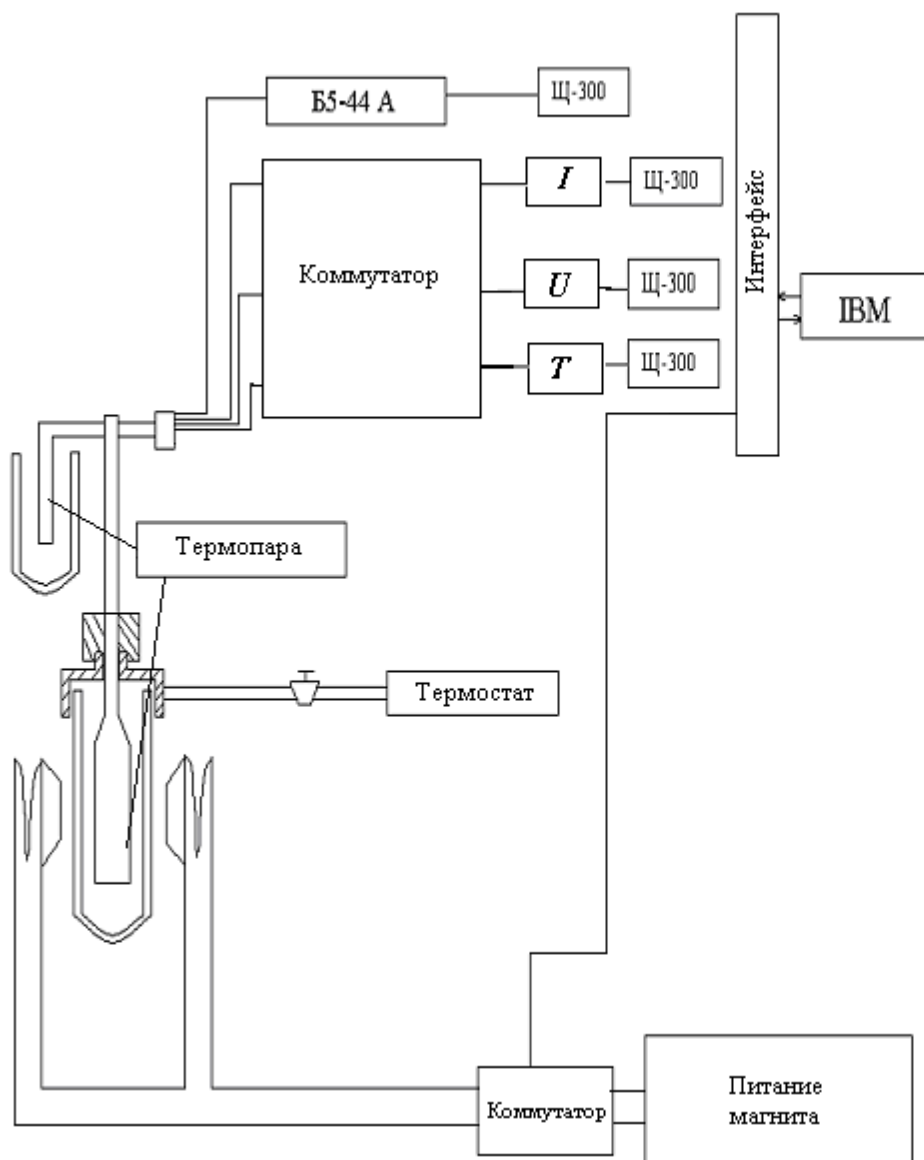


Рис. 2.9. Блок – схема установки для измерения электрических свойств.

В – индукция магнитного поля.

Затем подвижность определялась по формуле

$$\mu = R \cdot \sigma. \quad (2.5)$$

Оптические свойства и люминесценция кристаллов были исследованы с помощью установки, блок-схема которой изображена на Рисунке 2.10. Спектры отражения при различных температурах изучены с помощью спектрофотометра SPECORD M40, укомплектованного устройством для изучения отражения под углом $\sim 8 \div 10^\circ$ с энергетическим разрешением не превышающим 0,5 мэВ. В качестве источника света с непрерывным спектром использовалась галогенная лампа с температурой нити накала $\sim 3500\text{K}$ и средней мощностью ~ 100 Вт. Монохроматический пучок света регистрировался с помощью фотоумножителя ФЭУ – 79, электрический сигнал анодной цепи регистрировался избирательным усилителем У2-8, подогнанным к частоте светового пучка, равной 310 Гц. Диаграмма $I(\lambda)$ регистрировалась на основе печатного устройства КСП – 4. Энергетическое разрешение установки не превосходило 0,5 мэВ во всей спектральной области. В качестве источника света в УФ области спектра использовалась лампа с электрическим разрядом в атмосфере $\text{H}_2 - \text{D}_2$ типа DVS – 40.

Спектры фотолюминесценции кристаллов возбуждались излучением лазера He – Ne ($\lambda = 0,6328$ мкм) и He – Cd ($\lambda = 0,44$ мкм). С помощью сферического зеркала с фокусным расстоянием ~ 50 см и линзы с $F = 180$ мм лазерное излучение фокусировалось на поверхности образца. Диаметр светового пятна на образце был ~ 100 мкм. Образец охлаждался жидким азотом и во время измерений находился в парах азота. Люминесцентное излучение с поверхности кристалла с помощью единой оптической системы, состоящей из линз с фокусным расстоянием $F_1 = 2,5$ см и $F_2 = 16,0$ см направлялось на входное отверстие монохроматора MDR – 2. Вышедший из монохроматора луч регистрировался с помощью фотоумножителя ФЭУ – 79. Электрический сигнал с анода фотоумножителя усиливался, проходил через фазовый детектор КЗ – 2 и попадал на печатное устройство КСП – 4. Температура образца измерялась термопарой Cu – Constantan.

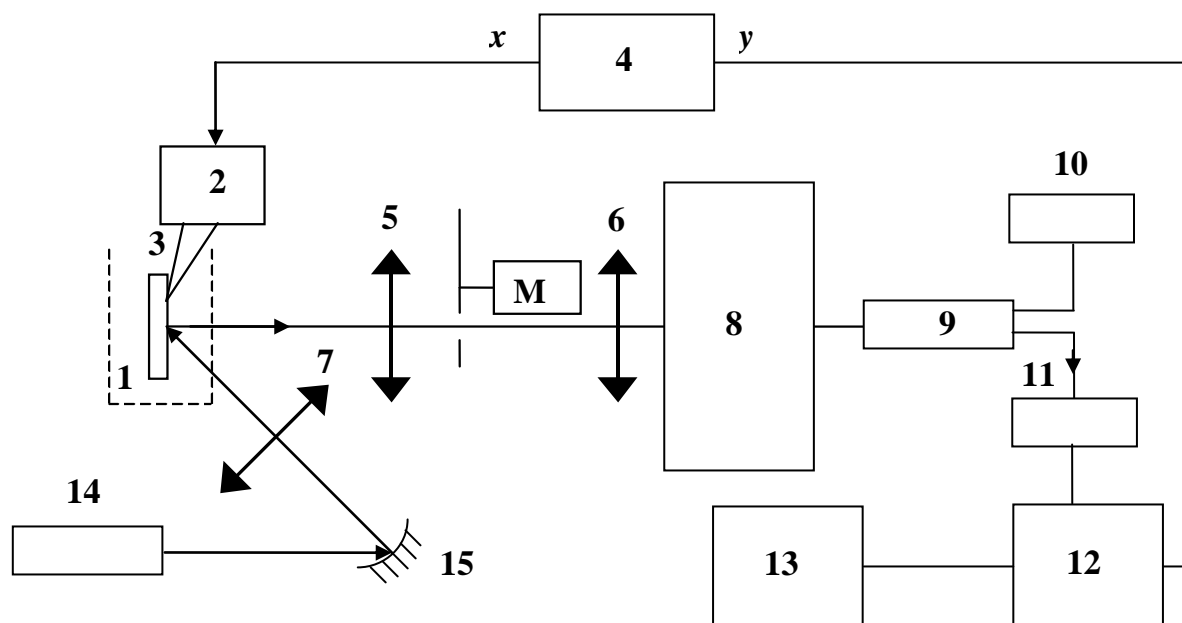


Рис. 2.10. Блок – схема установки для изучения оптических свойств (1- криостат, 2- В2-21, термопара Cu-Constantan, 4- ПДС-2, 5- линза, 6- линза, 7- линза, 8- МДР-2, 9- ФЭУ-79, 10- источник напряжения ВС-22, 11- У2-8, 12- фазовый детектор КЗ-2, 13- КСП-4, 14- ЛГИ-503, ЛГН-215, 15- сферическое зеркало, М- модулятор).

2.3. Температурные зависимости электропроводности и фотопроводимости

В интервале температур 77 – 400 К проводились исследования температурных зависимостей электропроводности и фотопроводимости на образцах $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ при изменении состава от $x = 0$ до $x = 0,5$. Особое внимание уделялось геометрической форме образцов, расположению контактов и омичности последних. Особенно важную роль этот факт играет при измерении фотопроводимости.

Известно [63], что в режиме оптимальных измерений фотоэлектрическая чувствительность является экспоненциальной зависимостью от толщины образца d . Поэтому измерения с максимальной фотоэлектрической чувствительностью могут осуществляться только при малой толщине образца. Следовательно, для того, чтобы существовала эффективная абсорбция света, необходимо, чтобы выполнялось условие $\alpha d \geq 1$.

Как было продемонстрировано в [64], коэффициент поглощения света в области зоны фундаментального поглощения порядка $\sim 10^4 \text{ см}^{-1}$, значит требование получения максимальной фоточувствительности может быть выполнено, если толщина образца составляет несколько микрометров. Отметим, что исследованные образцы обладали очень большим сопротивлением ($\sigma \sim 10^{-14} \dots 10^{-12} (\text{Ом}\cdot\text{см})^{-1}$), что затрудняло измерения при температурах ниже 90 К.

На Рисунке 2.11 представлена зависимость $\sigma(T) = f(10^3/T)$ исследуемых кристаллов. Как видно из графиков, зависимость $\sigma(T)$ находится в хорошем соотношении с уравнением

$$\sigma(T) = \sigma_0 e^{-\frac{\Delta E}{2k_0 T}} \quad (2.6)$$

где $\sigma_0 - \text{const}$, независящая от T ,

ΔE – энергия активации примеси.

Наличие термического возбуждения носителей заряда с таких уровней характеризуется прямолинейными участками в области более низких температур. Так рост проводимости практически для всех образцов составляет более 2-х порядков, кроме образца с $x = 0,13$, проводимость которого в интервале температур от 78 К до 350 К увеличивается только в 1,5 раза. Тот факт, что при низких температурах проводимость меняется слабо, указывает на наличие в кристаллах $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ уровней с малой энергией ионизации. В

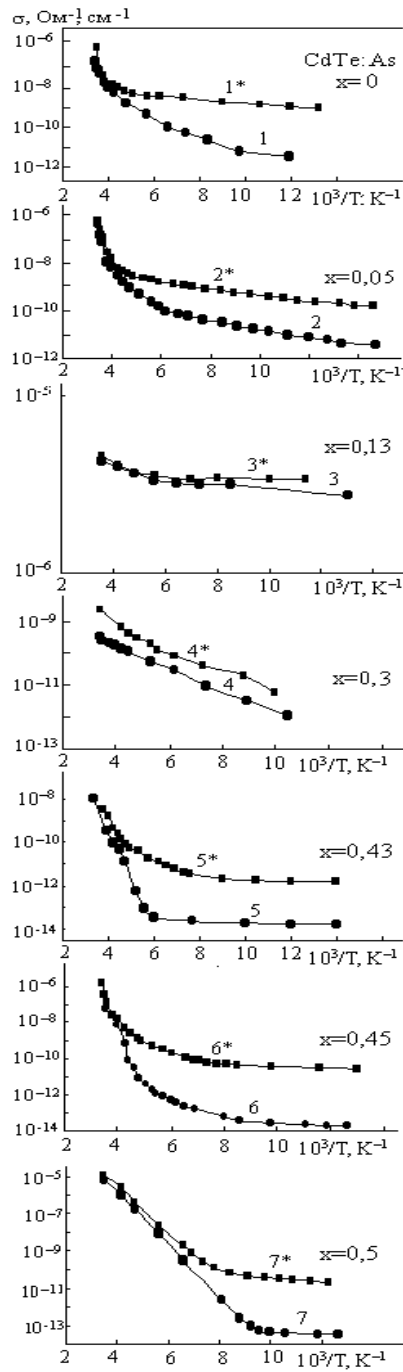


Рис. 2.11. Температурная зависимость электропроводности кристаллов $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$:
 1-7 – в темноте; 1* - 7* – при освещении интегральным светом мощностью 100 мВт/см^2 .

кристаллах CdTe (1 % As) и в твердом растворе $x = 0,05$ зависимость электропроводности от температуры определяется состоянием с энергией ионизации 15 мэВ. В то время как в соединении с $x = 0,13$ свободные носители заряда генерируются с уровней с энергией ионизации менее 5 мэВ. Электропроводность кристаллов состава с $x \geq 0,3$ намного меньше, чем у кристаллов с $x = 0,13$ и слабо меняется с увеличением доли MnTe в CdTe. В то же время в этих кристаллах при низких температурах до $T \leq 100$. К проводимость практически не меняется.

У большинства кристаллов при температурах более 160 К наблюдается быстрый рост проводимости, что определяется как ионизацией глубоких уровней, так и переходами электронов из валентной зоны в зону проводимости. Наклон характеристики $\sigma (10^3/T)$ в области высоких температур позволяет определить ширину запрещенной зоны кристалла CdTe (1 % As) равную 1,48 эВ, что соответствует литературным данным [63].

Значения энергии ионизации носителей заряда E_1 в кристаллах с различным составом представлены в Таблице 2.1.

Таблица 2.1. Значения энергии ионизации примесных уровней

Состав x	0	0,05	0,13	0,3	0,43	0,45	0,5
E_1 , эВ, в темноте	0,015; 0,03; 0,06; 1,48	0,018; 0,06; 1,53	0,005 ~0,03	0,12	0,015; 0,92	0,165; 1,22; 1,92	0,52
E_2 , эВ, при освещении интегральными светом мощностью 100 мВт/см ²	0,015; 1,48	1,53	0,03	0,11; 0,26	0,015; 0,2; 0,92	0,03; 1,92	0,033; 0,55

Анализ фотопроводимости показало, что при сравнении зависимостей $\sigma (10^3/T)$ и $\sigma_{\phi} (10^3/T)$ в кристаллах четко проявляется термическое гашение фотопроводимости $\Delta\sigma_{\phi}$ ($\Delta\sigma_{\phi} = \sigma_{\phi} - \sigma$). При температуре немного выше комнатной скорость фотогенерации неравновесных носителей заряда становится соизмеримой со скоростью тепловой генерации, и кривые темновой проводимости и проводимости при освещении практически совпадают. Уменьшение фотопроводимости с ростом температуры объясняется на базе модели, которая используется для интерпретации температурных и люкс-амперных характеристик в

полупроводниках $A^{II}B^{VI}$. Так, предполагается, что в запрещенной зоне имеются два типа локальных уровней с концентрациями N_1 и N_2 , энергетическое расположение которых удовлетворяет условию $E_1 < E_2$. При этом центры N_1 должны обладать большим эффективным сечением захвата электронов из c - зоны, чем дырок из v - зоны, т.е. эффективные сечения для электронов $S_n^{(2)}$ и дырок $S_p^{(2)}$ удовлетворяют условию $S_n^{(2)} \ll S_p^{(2)}$. В этом случае наблюдается термическое гашение фотопроводимости, если при увеличении температуры демаркационный уровень, соответствующий N_2 располагается глубже уровня N_1 .

В области низких температур электропроводимость кристаллов с $x = 0$ и $x = 0,05$ как в темноте, так и при освещении определяется уровнями активации 0,015 эВ и 0,018 эВ соответственно, т.е. проводимости имеют практически одинаковый наклон. Энергетические состояния, локализованные в запрещенной зоне, рассчитанные из температурных зависимостей фотопроводимости, также представлены в Таблице 2.1.

2.4. Магнитные свойства кристаллов $Cd_{1-x}Mn_xTe$

Температурная зависимость магнитной восприимчивости χ (Т) (Рис. 2.12) была исследована в интервале температур $1,79 < T \leq 400$ К для образцов с $x = 0,13; 0,3; 0,5$ при напряженности магнитного поля $H = 10\ 000$ Э.

Как видно, магнитная восприимчивость всех образцов при увеличении температуры уменьшается. Однако, если для образцов с меньшим содержанием Mn в расплаве (образцы 1 и 2) в области низких температур ($1,79 < T \leq 45$ К) магнитная восприимчивость сначала резко падает, затем кривые становятся более пологими, то для образца 3 ($x=0,5$) в области низких температур наблюдается участок, где значение магнитной восприимчивости практически не меняется. На Рисунке 2.12а показано поведение зависимости χ (Т) образца 3 в указанном интервале низких температур при напряженности поля $H = 20$ Э. Зависимость снята при охлаждении и нагревании в указанном интервале температур. Из рисунка видно, что у образца 3 при низких температурах наблюдается характерный для антиферромагнетиков излом [65].

Для анализа полученных результатов зависимость χ (Т) была перестроена в координатах $1/\chi = f(T)$ (Рисунок 2.13.).

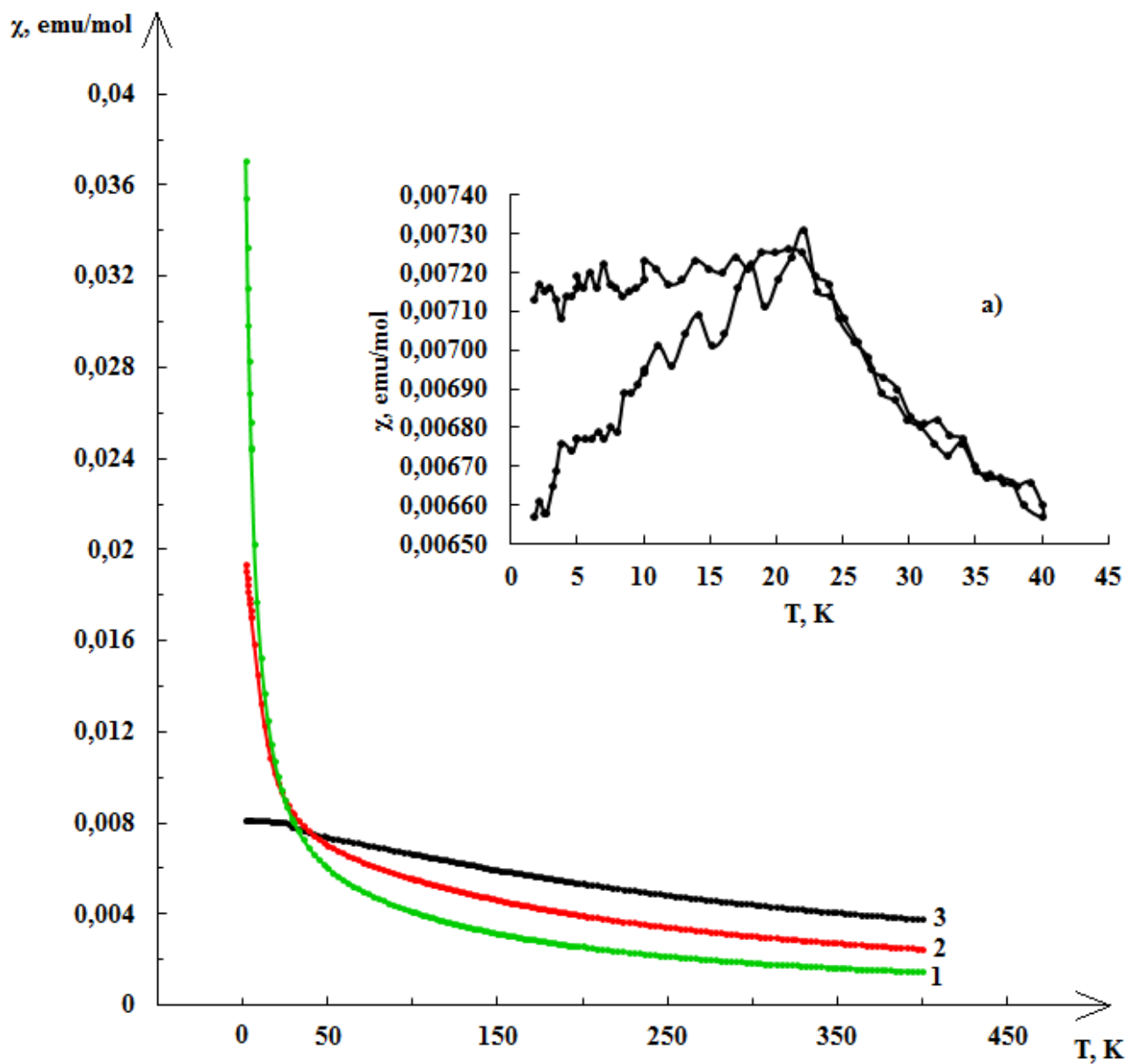


Рис. 2.12. Температурная зависимость магнитной восприимчивости кристаллов $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ при напряженности магнитного поля $H = 10\,000$ Э (1- $x=0,13$; 2- $x=0,3$; 3- $x=0,5$); а - температурная зависимость магнитной восприимчивости кристаллов $\text{Cd}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{Te}$ при низких температурах (напряженность магнитного поля $H = 20$ Э).

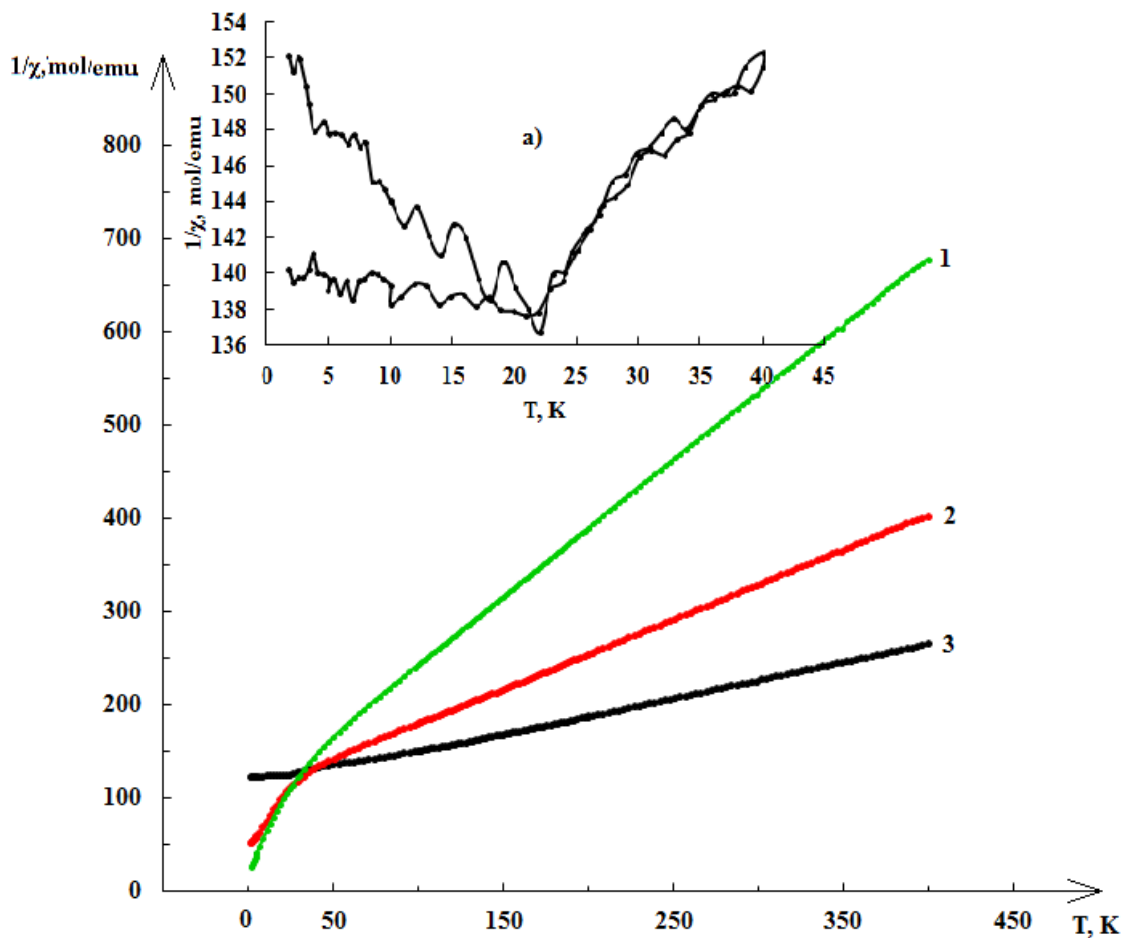


Рис. 2.13. Температурная зависимость обратной магнитной восприимчивости кристаллов $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ при напряженности магнитного поля $H = 10\,000$ Э (1- $x=0,13$; 2- $x=0,3$; 3- $x=0,5$).
 а - температурная зависимость обратной магнитной восприимчивости кристаллов $\text{Cd}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{Te}$ при низких температурах (напряженность магнитного поля $H = 20$ Э).

Температурная зависимость магнитной восприимчивости подчиняется известному закону Кюри-Вейсса [65], который можно записать в виде

$$\frac{1}{\chi} = -\frac{\theta}{C} + \frac{T}{C} \quad (2.7)$$

Как отмечено ранее, присутствие ионов Mn приводит к тому, что все изученные образцы – антиферромагнетики. В области высоких температур ($T > 45$ К) у всех образцов зависимость $1/\chi = f(T)$ является линейной. Определяя ctg угла наклона графика можно вычислить постоянную Кюри-Вейсса C и точку Кюри θ , аппроксимируя линейный участок для всех составов. Известный закон (2.7) можно записать в виде:

для образца 1 $1/\chi = -103,704 + 1,4409T$;

для образца 2 $1/\chi = -103,97 + 0,750T$;

для образца 3 $1/\chi = -116,03 + 0,365T$.

Определенные значения точки Кюри являются отрицательными, что еще раз подтверждает то предположение, что изучаемые образцы являются антиферромагнетиками.

Кроме того, используя известную формулу связи макроскопических и микроскопических параметров

$$\mu_{\text{eff}} \approx \sqrt{8 \cdot \chi_m \cdot T} \quad [66] \quad (2.8)$$

где χ_m – молярная восприимчивость

можно определить концентрацию атомов Mn в твердом растворе, сравнивая значения магнитного момента, которое для Mn^{2+} оно составляет $5,92 \mu_B$ со значением, рассчитанным из зависимости $\chi(T)$. Используя формулу (2.8) были определены концентрации исследуемых образцов и произведено сравнение их с заявленным при выращивании кристаллов. В Таблице 2.2 представлены все найденные величины.

Таблица 2.2. Параметры кристаллов $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$

Величина	Состав, $X_{\text{расплава}}$		
	0,13	0,3	0,5
Температура Кюри, К	-72	-139	-318
Постоянная Кюри, К	0,694	1,33	2,74
Состав, $X_{\text{экспериментальная}}$	0,15	0,3	0,62

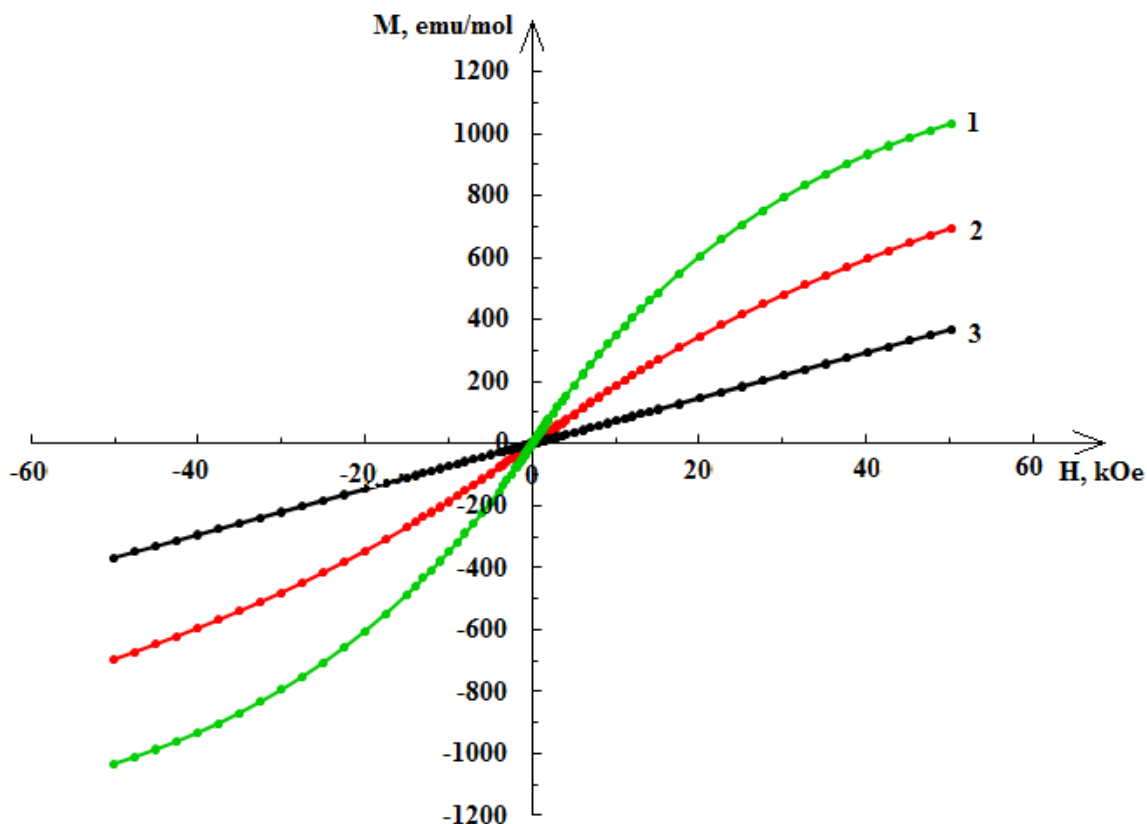


Рис. 2.14. Зависимость намагниченности от напряженности магнитного поля кристаллов $Cd_{1-x}Mn_xTe$ при температуре $T = 2$ К ($1-x=0,13$; $2-x=0,3$; $3-x=0,5$).

Из Таблицы 2.2 видно, что наиболее близкое к заявленному значение концентрации имеет образец состава с $x = 0,3$.

Для выяснения поведения образцов при $T = 2$ К была исследована зависимость намагниченности $M = f(H)$. Эта зависимость представлена на рис. 2.14. Поведение зависимости $M = f(H)$ у составов с $x = 0,13$ и $x=0,3$, позволяет предположить, что имеет место переход в состояние спинового стекла. У состава с $x = 0,5$ поведение зависимости $M = f(H)$ говорит о присутствии антиферромагнитного состояния.

2.5. Спектры фотопроводимости кристаллов $Cd_{1-x}Mn_xTe$

Рассмотрим спектральные зависимости фотопроводимости для 4 – x составов твердых растворов $Cd_{1-x}Mn_xTe$ ($x = 0; 0,3; 0,43; 0,5$). На Рисунке 2.15 представлены эти зависимости при температуре 293 К. Для $CdTe$ спектральная зависимость хорошо известна [63] и

состоит из хорошо выраженного максимума, локализованного у края области фундаментального поглощения, энергетическое положение которого соответствует 1,5 эВ и представляет собой величину запрещенной зоны теллурида кадмия при данной температуре. Как видно из Рисунка 2.15 (кривая 1) легирование мышьяком изменяет форму спектральной зависимости фотопроводимости. Для кристаллов CdTe с 1% As она является достаточно сложной и содержит, кроме максимума в краевой области с наибольшей интенсивностью, небольшой максимум с меньшей интенсивностью при 1,53 эВ. Далее следует достаточно широкий участок интенсивностью на уровне $\sim 0,8$ относ. ед., который захватывает область энергий практически до 2,3 эВ. Значение 1,53 эВ хорошо соотносится с шириной запрещенной зоны в чистом кристалле CdTe при температуре 293 К и естественно истолковать это генерацией неравновесных носителей заряда в результате оптических переходов между границами зоны проводимости и валентной зоны, в центре зоны Бриллюэна(точка Г). Максимум 1,46 эВ, характерен только для кристаллов CdTe, легированных мышьяком (1 % As) и обусловлен оптическими переходами с акцепторного уровня, локализованного на ~ 70 мэВ выше края валентной зоны.

Подобную структуру имеет спектральная зависимость фотопроводимости кристаллов состава $x = 0,3$. Только в этом случае краевая область имеет намного меньшую интенсивность. Наблюдаемые на данной зависимости максимумы локализованы при 1,71 эВ и 1,85 эВ. Максимум 1,71 эВ соответствует энергии меньшей, чем край области

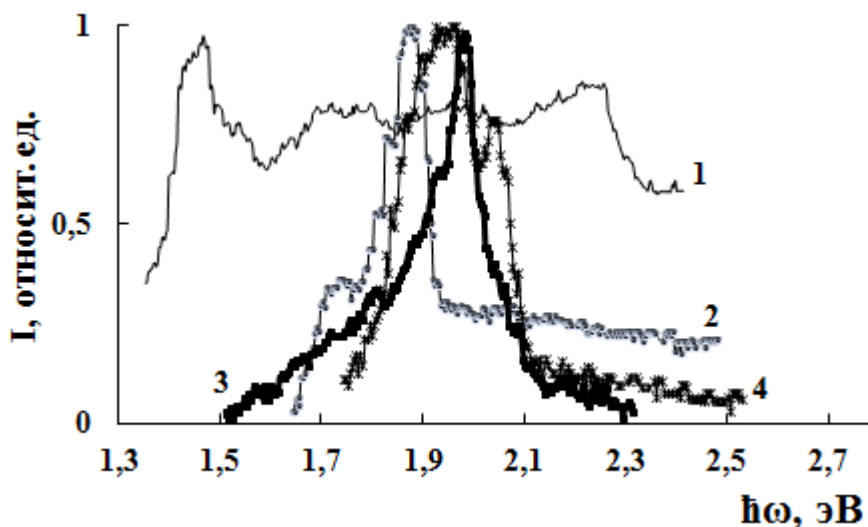


Рис. 2.15. Спектральная зависимость фотопроводимости кристаллов $Cd_{1-x}Mn_xTe$ (1- CdTe: As(1%); 2- $x=0,3$; 3 – $x=0,43$; 4 – $x=0,5$).

фундаментального поглощения при данной температуре (1,84 эВ) [64]. Этот максимум может быть обусловлен наличием примесного уровня, отстоящего от края валентной зоны на $\sim 0,13$ эВ. Сравнение данного значения энергии примесного состояния с данными, полученными из исследования температурных зависимостей электропроводимости показывает хорошее совпадение (Таблица 2.1). Таким образом, именно акцепторные уровни с энергией $\sim 0,11 \dots 0,13$ эВ определяют характер электропроводимости в области температур 80 ... 300 К. Спектральная зависимость фотопроводимости состава с $x = 0,43$ (кривая 3) содержит один максимум при $\sim 1,97$ эВ, второй при 2,07 эВ и медленный спад фотоответа с уменьшением энергии фотонов в области $\hbar\omega < 1,9$ эВ. Если предполагать, что максимум 2,07 эВ соответствует фотогенерации неравновесных носителей заряда в результате оптических переходов зона – зона, тогда максимум при 1,97 эВ может быть ассоциирован с примесным уровнем, локализованным на ~ 100 мэВ выше потолка валентной зоны.

В спектральной зависимости фотопроводимости состава с $x = 0,5$ (кривая 4) хорошо выражены два пика с максимумами при 1,94 эВ и 2,05 эВ. При температуре 293 К ширина запрещенной зоны соответствует $\sim 2,2$ эВ, следовательно, оба максимума – примесные и соответствующие им примесные уровни могут составлять 0,26 эВ и 0,15 эВ.

Измеряя среднее время жизни неосновных носителей заряда можно получить информацию о концентрации неосновных носителей заряда и эффективном сечении центров через которые осуществляется рекомбинация. Кривые релаксации фотопроводимости для составов с $0 \leq x \leq 0,5$ содержат два различных интервала, в которых время релаксации отличается более чем на два порядка. Присутствие двух времен релаксации подтверждает ещё раз модель фотопроводимости с двумя уровнями рекомбинации N_1 и N_2 , характеризующимися различными скоростями рекомбинации свободных электронов с дырками, локализованными в этих состояниях. На Рисунке 2.16 представлены зависимости короткого (τ_1) и длинного (τ_2) времени жизни от состава изученных кристаллов.

Как время τ_1 , так и τ_2 были определены из характерных кривых зависимости $\Delta \ln \sigma / \Delta t = f(t)$ [59], экспериментальные точки которой образуют отрезок прямой в большом интервале температур.

Как видно из Рисунка 2.16 (кривая 1), короткое время жизни τ_1 неравновесных носителей заряда в кристалле CdTe (1% As) порядка $2 \cdot 10^{-4}$ с. Это же значение времени жизни τ_1 имеют кристаллы, состав которых соответствует области $0,43 \leq x \leq 0,5$.

Возможно, такие значения времени жизни определяют высокую фоточувствительность этих кристаллов. Меньшее время жизни имеют неравновесные носители заряда в составе $x = 0,13$, что объясняет падение фоточувствительности в этих кристаллах в области температур $78 \text{ K} \div 293 \text{ K}$. Длинное время жизни τ_2 зависит от состава иначе, чем τ_1 . Так, для состава с $x = 0,5$ время жизни τ_2 достигает значения $2 \cdot 10^{-2} \text{ с}$ и с уменьшением x , время τ_2 медленно растет, достигая максимального значения для состава с $x = 0,3$, что и определяет рост фоточувствительности в кристаллах этого состава по сравнению с $x = 0,13$.

На Рисунке 2.17 представлен характерный тип зависимостей времени жизни τ_1 от температуры для трёх изученных составов с $x = 0,05$ (кривая 1); $x = 0,3$ (кривая 2); $x = 0,45$ (кривая 3). При низких температурах, время релаксации τ_1 слабо уменьшается с увеличением температуры от 78 K до 200 K . В области температур, в которой отмечается резкий рост электрической проводимости и, следовательно, концентрации время жизни τ_1 резко падает, что хорошо соотносится с выражением

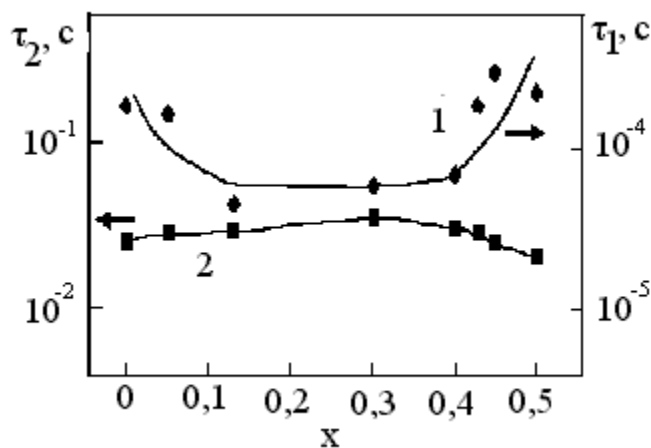


Рис. 2.16. Зависимость времени жизни от состава кристаллов $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$: 1 – короткое время жизни, 2 – длинное время жизни.

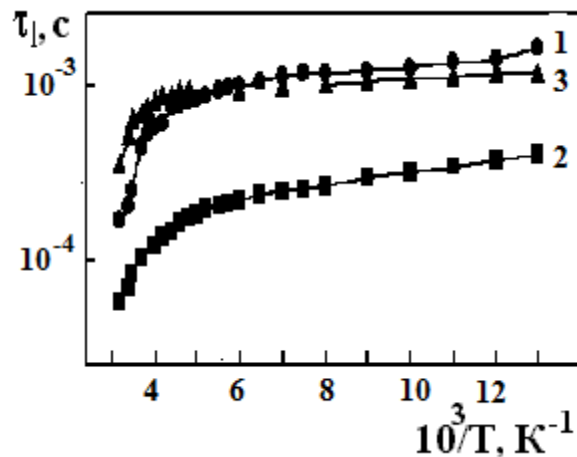


Рис. 2.17. Зависимость времени жизни от температуры кристаллов $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$: 1 – $x=0,05$; 2 – $x=0,3$; 3 – $x=0,45$.

$$\tau_n = \frac{1}{S_n \nu p} \quad (2.9)$$

если предположить, что скорость ν и эффективное сечение S_n слабо зависят от температуры. Тогда, в области температур $T > 200$ К, время τ_1 определяется скоростью захвата дырок уровнем N_1 и выражается аналитически следующим образом [67]:

$$\tau_1 = \tau_0 \exp \frac{\Delta E}{2k_0 T} \quad (2.10)$$

где ΔE – энергия локализации уровней рекомбинации типа N_1 .

Из (2.10) вытекает, что наклон зависимости $\tau_1(10^3/T)$ в этой области температур позволяет определить положение уровней рекомбинации N_1 в запрещенной зоне. Для составов с $x = 0,05$; $x = 0,3$ и $x = 0,5$ эта энергия равна, соответственно, 0,36 эВ; 0,24 эВ; 0,2 эВ.

2.6. Оптические свойства кристаллов

Спектральная зависимость коэффициента поглощения для изученных кристаллов представлена на Рисунках 2.18 и 2.19 при температурах 78 К и 293 К соответственно. Как видно из графиков, характерным для спектров поглощения является наличие при низких температурах ярко выраженного края, который смещается, в зависимости от состава твердого раствора. В длинноволновой области спектра хорошо выделяется максимум, соответствующий поглощению с образованием свободных экситонов. При температуре 78 К экситонное поглощение демонстрируется наличием относительно узкого пика, локализованного у края фундаментального поглощения.

Из Рисунка 2.18 хорошо видно, что коэффициент поглощения в максимуме экситонной линии $n = 1$ убывает с увеличением содержания теллурида марганца в CdTe. Также виден рост средней ширины границы экситонной зоны для составов $0 < x \leq 0,13$ (кривые 1-4). При дальнейшем увеличении концентрации MnTe в CdTe (кривые 5-8) динамика изменения зоны экситонного поглощения меняется, а именно, поглощение в максимуме растет, а ширина зоны $n = 1$ уменьшается. MnTe, введенный в CdTe в небольших количествах, а именно до $x = 0,13$, как следует из данных рентгеноструктурного

исследования (Рисунок 2.1), практически не влияет на кристаллическую решетку. Значит, можно считать, что он внедряется в виде примеси и, одновременно с нарушением

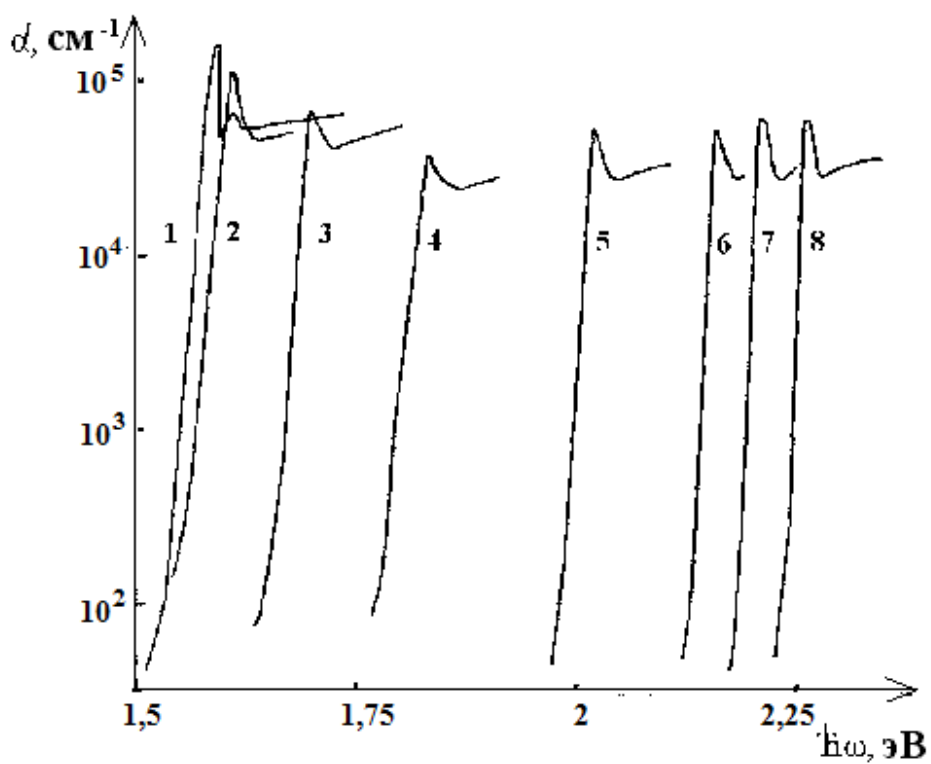


Рис. 2.18. Спектральная зависимость коэффициента поглощения кристаллов $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ при температуре 78К (1 – $x = 0$; 2 – $x = 0,01$; 3 – $x = 0,05$; 4 – $x = 0,13$; 5 – $x = 0,3$; 6 – $x = 0,4$; 7 – $x = 0,45$; 8 – $x = 0,5$).

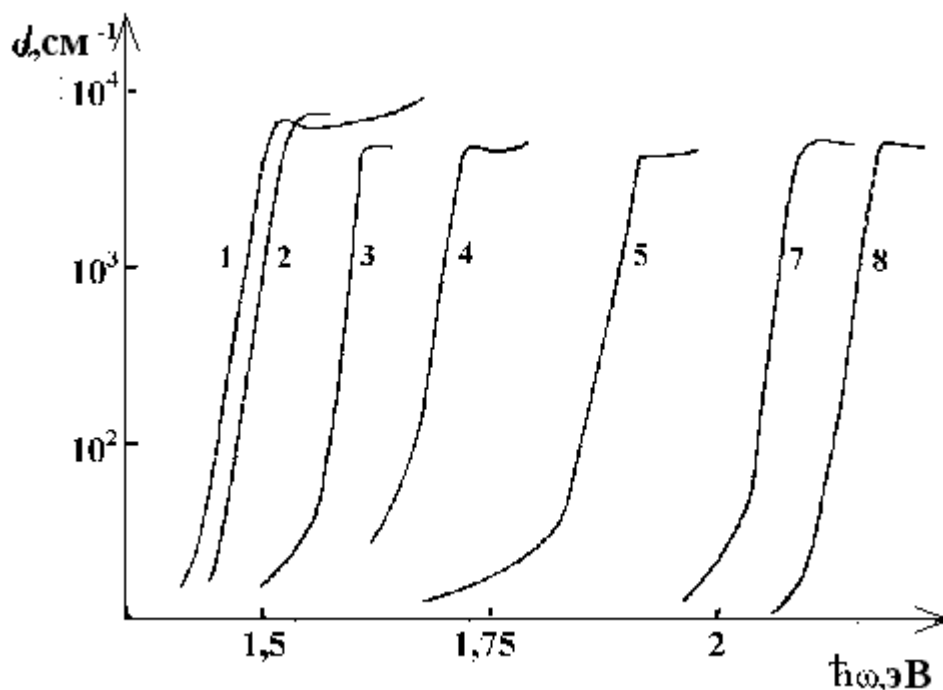


Рис. 2.19. Спектральная зависимость коэффициента поглощения кристаллов $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ при температуре 293К (1 – $x = 0$; 2 – $x = 0,01$; 3 – $x = 0,05$; 4 – $x = 0,13$; 5 – $x = 0,3$; 6 – $x = 0,4$; 7 – $x = 0,45$; 8 – $x = 0,5$).

потенциального поля кристаллической решетки, ответственного за энергетический спектр валентных электронов и структуру энергетических зон, экранируются связи электрон – дырка, уменьшая тем самым, интенсивность поглощения в максимуме. Дальнейшее увеличение процентного состава MnTe в CdTe (>13%) сопровождается гомогенизацией кристаллической решетки. Следовательно, уменьшается влияние локального электрического поля примесей, беспорядочно распределенных в кристалле, на контур спектра поглощения свободных экситонов в состоянии $n = 1$. С точностью до энергии связи экситонов, равной ~ 7 мэВ для CdTe [66], можем считать, что энергетическое положение максимума экситонной линии в состоянии $n = 1$ соответствует ширине запрещенной зоны твердых растворов различных составов.

На Рисунке 2.20 представлен график зависимости положения экситонной полосы от состава. Из графика видно, что ширина запрещенной зоны в кристаллах линейно возрастает одновременно с ростом содержания MnTe в CdTe, что характерно для бинарных соединений, создающих непрерывный ряд твердых растворов [67]. Небольшое отклонение от правила

Вегарда наблюдается для твердого раствора, близкого к CdTe, а именно, когда концентрация MnTe составляет не больше 5 %. Возможно, что в данном составе часть атомов Mn и Te заполняют собственные дефекты Te и Cd в CdTe, а другая часть формирует свойства твердого

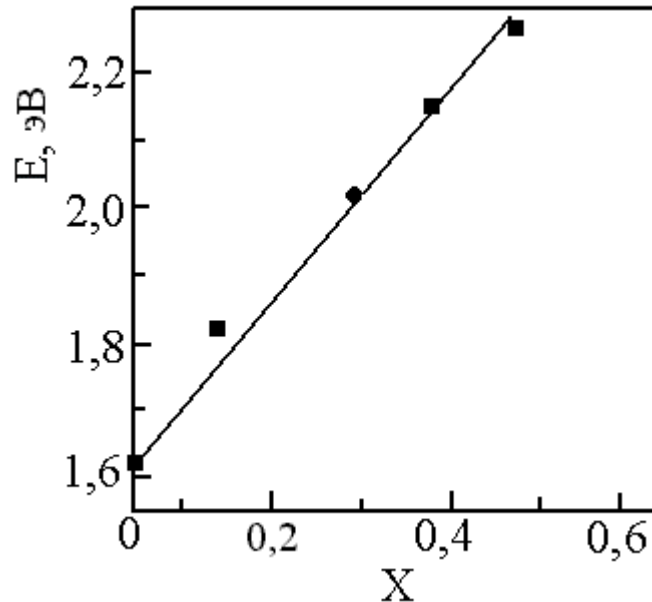


Рис. 2.20. Зависимость энергии экситонной линии от состава твердых растворов $Cd_{1-x}Mn_xTe$ при температуре 78 К.

раствора, описанные выше. При увеличении температуры образцов от 78 К до 293 К, край фундаментального поглощения твердого раствора смещается в сторону меньших энергий со скоростью $-2,8 \cdot 10^{-4}$ эВ/К⁻¹ для $x = 0,01$ и $-4,6 \cdot 10^{-4}$ эВ/К⁻¹ для $x = 0,13$.

Как видно из Рисунков 2.18 и 2.19 в широкой области значений коэффициента поглощения в области экситонного поглощения зависимость $\alpha(\hbar\omega)$ может быть описана экспоненциальной функцией в виде известного правила Урбаха [70].

$$\alpha = \alpha_0 \exp\left[-\frac{\sigma(\hbar\omega_0 - \hbar\omega)}{kT}\right], \quad (2.11)$$

где α_0 , ω_0 и σ – энергетические параметры, характеризующие кристалл.

Такого рода спектральная зависимость коэффициента поглощения может быть получена экспериментально и в случае, если атомы примеси или дефекты в кристалле создают сильное внутреннее электрическое поле или деформируют кристаллическую решетку. Эти два фактора слабо зависят от температуры, поскольку связаны с изменениями в кристаллической решетке материала. Зависимость, подобная правилу Урбаха может быть получена экспериментально также в том случае, когда край зоны формируется свободными экситонами, взаимодействующими с оптическими фононами с энергией $\hbar\omega_f$. В этом случае параметр σ зависит от температуры и энергии фононов согласно аналитическому выражению

$$\sigma = \sigma_0 \frac{2kT}{\hbar\omega_f} \ln \frac{\hbar\omega_f}{2kT} \quad (2.12)$$

где σ_0 -, как показано в [69], не зависит от температуры и обратно пропорционален постоянной взаимодействия экситон – фонон.

Анализируя зависимость $\lg\alpha=f(\hbar\omega)$ при различных температурах в интервале от 78 К до 293 К, определили зависимость $\sigma(x)$ и $\sigma(T)$ для всего ряда изученных составов. При уменьшении температуры образца, коэффициент σ уменьшается. Так, для состава с $x = 0,01$, σ уменьшается от 1,91 до 1,04 при уменьшении температуры от 293 К до 78 К. При фиксированной температуре ($T = 293$ К) значение σ уменьшается от 1,98 до 1,64 при увеличении x от 0 до 0,13, но при дальнейшем увеличении x до 0,5, немного возрастает до 1,71. Уменьшение σ при фиксированной температуре с увеличением x в области $0 \leq x \leq 0,13$ может быть объяснено как увеличением взаимодействия экситон – фонон, так и увеличением средней энергии фононов, с которыми взаимодействуют экситоны. При дальнейшем увеличении содержания MnTe в CdTe для ($x > 0,13$), взаимодействие экситон – фонон уменьшается, что косвенно связано и с уменьшением полуширины экситонной полосы в спектре поглощения при температуре 78 К (Рисунок 2.18).

Из зависимости $\sigma(T)$ также был рассчитан параметр σ_0 , который для всех значений x находится в пределах $0,65 \div 0,85$. Это позволяет сделать вывод о том, что в твердых растворах $Cd_{1-x}Mn_xTe$, как и в CdTe, при температурах более 78 К экситон - фононное взаимодействие является достаточно сильным [69]. Измерения коэффициента отражения $R(\hbar\omega)$ позволяют посредством преобразований Крамерса – Кронига рассчитать полный набор оптических функций изучаемых кристаллов и, следовательно, получить информацию о

плотности электронных состояний, которые, в свою очередь, связаны со структурой энергетических зон. На Рисунке 2.21 представлены спектры отражения кристаллов для составов $0 \leq x \leq 0,5$ при температуре 293 К.

Спектр отражения кристалла CdTe (1% As) состоит из трех широких полос с максимумами при 2,4 эВ, 3,4 эВ и 5,3 эВ. В соответствии со структурой энергетических зон кристаллов CdTe, полоса 2,4 эВ может быть объяснена электронными переходами в центре зоны Бриллюэна с первого подуровня валентной зоны, расщепленного в результате спин – орбитального взаимодействия. Полоса в области 3,4 эВ состоит из четырех компонент, локализованных на 3,28 эВ, 3,38 эВ, 3,77 эВ и 3,87 эВ. Такого рода комплексная структура этих полос была установлена в спектрах электроотражения [70] и объясняется зонной структурой CdTe. Так, пары максимумов 3,28 эВ, 3,77 эВ (на Рисунке 2.21 им соответствуют точки с и e) и 3,38 эВ, 3,87 эВ (точки d и f) соответствуют электронным переходам в критической точке L из двух подзон, сформированных в результате спин – орбитального расщепления валентной зоны с энергией $\Delta_l = 49$ мэВ. Полоса в области 5,3 эВ может быть объяснена оптическими переходами в критической точке X между экстремумом валентной зоны и зоны проводимости или в точке L из двух валентных зон, локализованных на ~ 3 эВ ниже первых двух. На спектрах отражения CdTe:As также выделяется полоса при 2,38 эВ, которая соответствует переходам в точке Г зоны Бриллюэна, связанными с экстремумами $E_0 + \Delta_0$. Наблюдаемое четкое проявление оптических переходов между экстремумами валентной зоны и зоной проводимости при легировании CdTe мышьяком позволяет предположить, что атомы As залечивают собственные дефекты, в частности вакансии теллура в CdTe. В пользу данного предположения свидетельствует также тонкая структура полос в области $\sim 3,4$ эВ при 293 К.

Введение небольшого количества MnTe (ат 1 %) в CdTe приводит с одной стороны к небольшому смещению максимума края фундаментального поглощения в область больших энергий, с другой – к выявлению более тонкой структуры полосы в области энергий $\hbar\omega \approx 5$ эВ. При концентрации MnTe более 5 %, форма спектра отражения резко меняется. Так, интенсивность полосы в области 5 эВ уменьшается после достижения максимального значения и увеличивается интенсивность отражения в области 3,4 эВ. Такое изменение спектра сохраняется до $x = 0,5$, когда в спектре отражения преобладает полоса с максимумом при 3,4 эВ, а на месте полосы в области 5,0 эВ прослеживаются три слабых полосы в

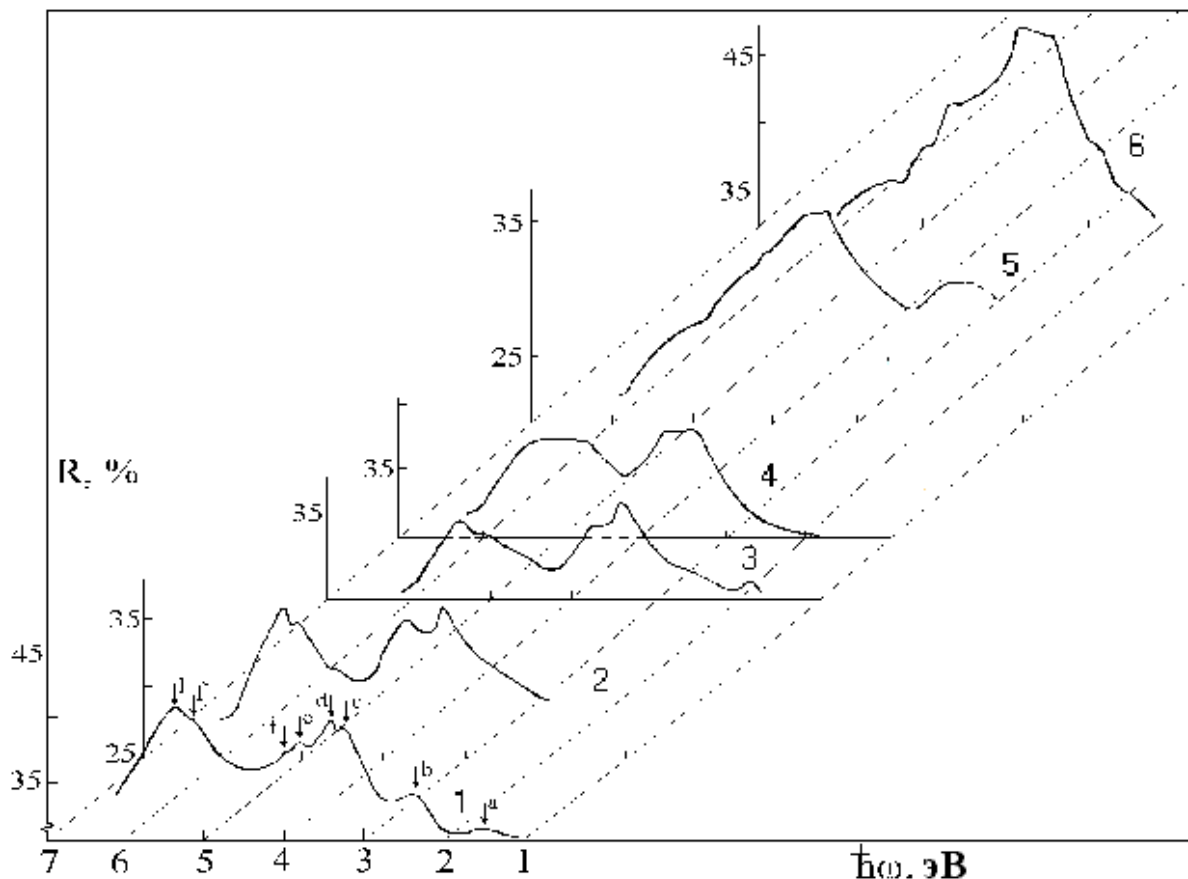


Рис. 2.21. Спектры отражения монокристаллов $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ ($0 \leq x \leq 0,5$) при температуре 293 К: 1 – $x = 0$; 2 – $x = 0,05$; 3 – $x = 0,13$; 4 – $x = 0,3$; 5 – $x = 0,4$; 6 – $x = 0,5$.

форме порогов. Таким образом, для твердых растворов $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ основные закономерности спектров отражения, характерные для кристаллов CdTe , сохраняются во всем интервале составов от $x = 0,01$ до $x = 0,5$.

Из спектров отражения для различных составов может быть рассчитано расщепление валентной зоны в центре зоны Бриллюэна (точка Γ) – Δ_0 и Δ_1 – в точке L . Зависимость спин – орбитального расщепления валентной зоны в точках Γ и L представлены на Рисунке 2.22. Как видно, увеличение концентрации MnTe в CdTe до $x=0,5$ приводит к линейному уменьшению

параметра Δ_0 от величины 1,06 эВ для CdTe до 0,42 эВ для $\text{Cd}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{Te}$. Совсем по-другому изменяется расщепление валентной зоны в точке L. А именно, при небольших концентрациях MnTe (до 0,05 ат %) параметр Δ_1 уменьшается от 0,6 эВ (для CdTe), до 0,42 эВ (для $\text{Cd}_{0,87}\text{Mn}_{0,13}\text{Te}$). Параметр Δ_1 определяет энергетические зоны в точке L, и именно эффект гибридизации s – p – d атомов Mn в CdTe. Дальнейшее увеличение концентрации MnTe в CdTe (для $x > 0,05$) практически не влияет на расщепление зон в точке L.

На Рисунке 2.23 представлена динамика изменения энергетического интервала между краями валентной зоны и зоны проводимости в точках Г, L и X в твердых растворах $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ в зависимости от состава x. Характерным для этой зависимости является уменьшение энергетического интервала между зонами, с уменьшением параметра x, для малых концентраций ($x \leq 5\%$ ат) содержания MnTe в CdTe. Такого рода зависимость может быть, возможно, объяснена тем, что атомы Mn в небольших количествах участвуют как в залечивании собственных дефектов (вакансии металла Cd) в CdTe, так и в формировании межузельных дефектов, которые изменяют потенциальное поле кристалла, приводя этим к уменьшению энергии электронных уровней.

Атомы Mn, имея ковалентный радиус (1,17 Å) меньший, чем атомы Te и Cd могут занимать вакансии этих атомов в решетке, ликвидируя, таким образом, природные дефекты, но могут, также, создавать дополнительные дефекты.

Другую форму имеют зависимости $E_3(x)$ и $E_5(x)$. С увеличением концентрации MnTe в CdTe, эти две зависимости возрастают, что позволяет предполагать, что соответствующие энергетические зоны сформированы валентными электронами Cd и Mn. В первом приближении эти зависимости могут быть описаны линейным выражением типа

$$E(x) = a + bx, \quad (2.13)$$

где a и b – постоянные, характерные для переходов между соответствующими зонами.

Это выражение выполняется для большинства твердых растворов на основе бинарных соединений типа $A^{II}B^{VI}$ [54].

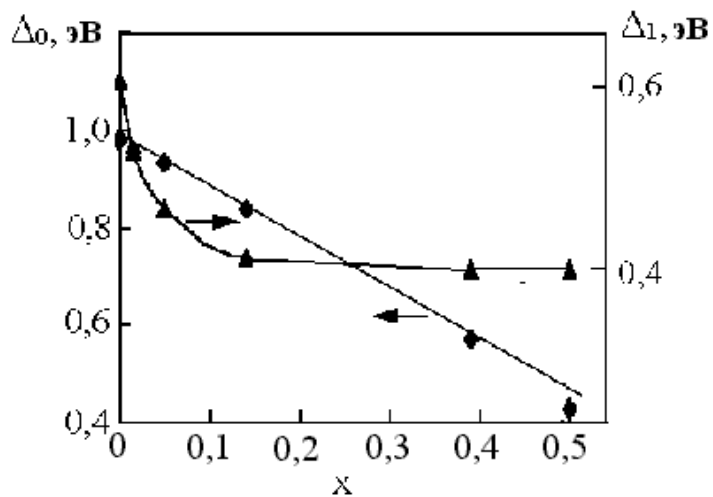


Рис. 2.22. Зависимость спин-орбитального расщепления валентной зоны в точках Γ (Δ_0) и L (Δ_1) от состава $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ ($0 \leq x \leq 0,5$).

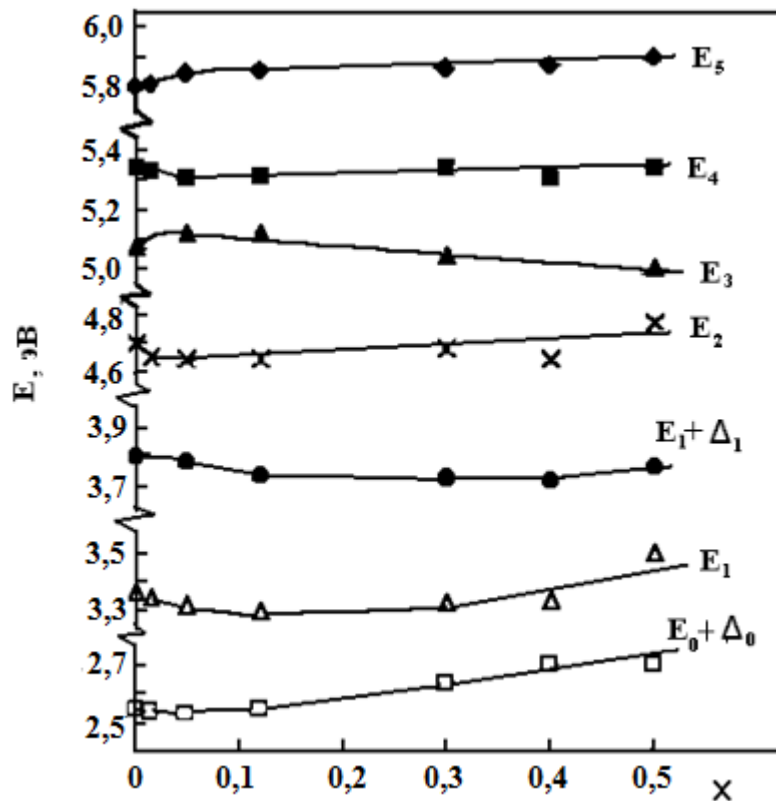


Рис. 2.23. Зависимость энергии между краями валентной зоны и зоны проводимости в спектральных точках Γ ($E_0 + \Delta_0$), L (E_1 и $E_1 + \Delta_1$, E_2) и X (E_3 , E_4 , E_5).

На Рисунке 2.24 представлены спектры отражения трех составов, взятых из ряда твердых растворов $Cd_{1-x}Mn_xTe$, измеренных при температуре 78 К. Энергии особенных точек спектров отражения представлены в Таблице 2.3 (при температуре 78 К) и Таблице 2.4 (при температуре 293 К). Анализ полученных результатов показывает, что максимумы E_0 , E_1 и $E_0 + \Delta_0$, $E_1 + \Delta_1$ смещаются в область больших энергий при уменьшении температуры от 293 К до 78 К. Также уменьшается и энергетический интервал между валентными подзонами, расщепленными в результате спин – орбитального взаимодействия. Так, для состава с $x = 0,5$, параметр Δ_0 уменьшается от 0,5 до 0,47, а Δ_1 – от 0,43 до 0,37 при увеличении температуры образца от 78 К до 293 К. Особенность энергий E_3 и E_4 состоит в том, что их положение практически не зависит от температуры образца в области температур 78 К ÷ 293 К. При низкой температуре полоса с энергией E_5 приобретает форму порога, локализованного в области 5,95 эВ ÷ 6,0 эВ для всех кристаллов из ряда $Cd_{1-x}Mn_xTe$, что, возможно, обусловлено оптическими переходами между валентной зоной и зоной проводимости в точке X зоны Бриллюэна.

Для уменьшения влияния фона спектры отражения были сняты в режиме модуляции по длинам волн $dR/d\lambda$. В модуле регистрации спектров использовался усилитель типа У2 – 8 в сочетании с фазовым детектором КЗ – 2. Модуляция по длинам волн осуществлялась отражающим зеркалом, представленным в оптической схеме монохроматора MDR – 2.

Таблица 2.3. Энергии особенных точек спектров отражения (при температуре 78 К)

Состав x	E_0	$E_0+\Delta_0$	E_1	$E_1+\Delta_1$	E_4^*	E_3	E_4	E_5
0,01	-	2,6	3,5	-	4,08	5,1	5,4	5,95
0,13	1,83	2,65	3,42	3,75	4,6	5,0	5,4	6,0
0,5	2,2	2,69	3,41	3,78	4,6	-	-	6,0

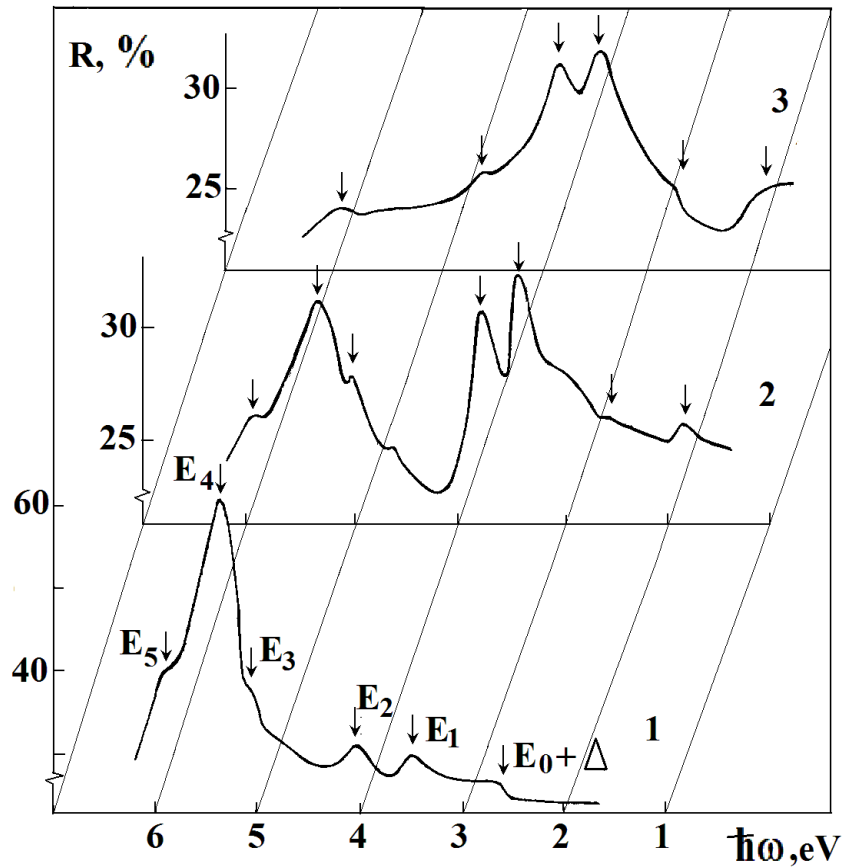


Рис. 2.24. Спектры отражения, снятые при $T = 78$ К кристаллов $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$: 1 – $x = 0,01$; 2 – $x = 0,13$; 3 – $x = 0,5$.

Таблица 2.4. Энергии особенных точек спектров отражения (при температуре 293 К)

Состав x	E_0	$E_0+\Delta_0$	E_1	$E_1+\Delta_1$	E_4^*	E_3	$E_5 (E_3+\Delta_3)$
0	1,52	2,50	3,38	3,9	-	5,06	5,32
0,01	1,54	2,53	3,36	3,8	-	5,04	5,34
0,05	1,61	2,58	3,369	3,8	4,65	5,12	5,3
0,13	1,76	2,61	3,32	3,75	4,6	5,1	5,4
0,3	1,91*	-	3,30	3,72	4,7	-	5,4
0,4	2,11*	2,63	3,38÷3,75	-	4,6	-	5,3
0,5	2,18*	~2,6÷2,7	3,35÷3,7	-	4,6	5,0	5,5 (5,9)

* Данные, взятые из спектров поглощения [71]

Была измерена производная $dI/d\lambda$, которая имеет вид

$$\frac{dI}{d\lambda} = I_0 \frac{dR}{d\lambda} + R \frac{dI_0}{d\lambda}, \quad (2.14)$$

где I_0 – интенсивность пучка, падающего на поверхность кристалла. Эта величина сохраняется постоянной во всей измеряемой области длин волн благодаря нейтральному фильтру с меняющейся оптической плотностью. Т. о., при $I_0 = \text{const}$ регистрируемая величина пропорциональна $dR/d\lambda$.

На Рисунке 2.25 представлены две зависимости типа $dR/d\lambda = f(\hbar\omega)$ для кристаллов с $x = 0,05$ и $x = 0,5$. Форма этих линий характерна для прямых оптических переходов между валентной зоной и зоной проводимости [74]. По положению абсолютных минимумов из зависимости $dR/d\lambda = f(\hbar\omega)$ можно определить энергии переходов независимо от формы линий для различных типов точек Ван Хова. Для состава $x = 0,05$ (Рисунок 2.25а) абсолютные минимумы локализованы при следующих энергиях: 1,8 эВ; 2,34 эВ; 3,40 эВ; 3,85 эВ; 4,08 эВ; 4,53 эВ; 5,16 эВ; 5,60 эВ и 6,20 эВ. Полосы с максимумами при 1,80 эВ; 2,34 эВ; 3,40 эВ и 3,85 эВ наблюдаются также в спектрах отражения. В то же время хорошо прослеживаются две линии с 4,08 эВ и 6,20 эВ, которые не имеют аналогичных в спектрах отражения. Дополнительная информация о природе этих линий может быть получена из спектральной зависимости оптических постоянных $\varepsilon_1(\hbar\omega)$ и $\varepsilon_2(\hbar\omega)$.

Спектр $dR/d\lambda = f(\hbar\omega)$, измеренный для состава $x = 0,5$ (Рисунок 2.25б), содержит девять полос. Линии 2,02 эВ; 4,60 эВ и 5,50 эВ возможно соответствуют максимумам E_0 , E_4 и $E_3 + \Delta_3$ из Таблицы 2.4. В спектре $dR/d\lambda$ хорошо выделяются компоненты широких полос отражения, локализованных в области энергий 2,35 ÷ 2,75 эВ. Так, в этой спектральной области особо выделяются три максимума с энергией 3,42 эВ, которые, возможно, соответствуют переходам между первой валентной зоной в первую зону проводимости в точке L зоны Бриллюэна. Если линия 3,82 эВ может быть идентифицирована как $E_1 + \Delta_1$, где $\Delta_1 = 0,4$ эВ, тогда численное значение расщепления Δ_1 хорошо соотносится с результатами, полученными из спектра отражения.

На Рисунке 2.26 представлены оптические функции $\varepsilon_1(\hbar\omega)$ и $\varepsilon_2(\hbar\omega)$ для состава с $x = 0,01$, рассчитанные из спектров отражения $R(\hbar\omega)$, используя преобразования Крамерса – Кронига, принимая во внимание и корректируя форму характеристических линий оптических

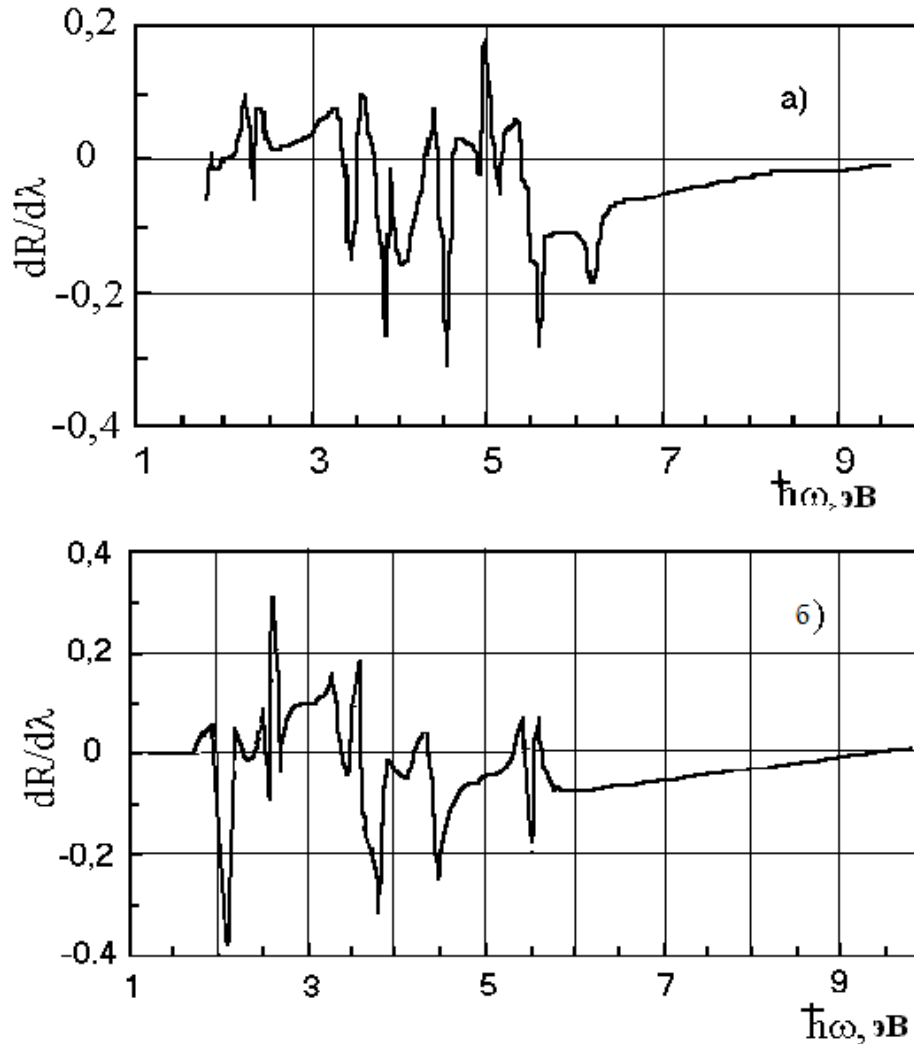


Рис. 2.25. Спектры отражения, модулируемые по длинам волн, снятые с зеркальных поверхностей кристаллов $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ для $x = 0,05$ (кривая а) и $x = 0,5$ (кривая б).

переходов в различных критических точках зоны Бриллюэна [75]. График функции $\varepsilon_1(\hbar\omega)$ состоит из трех широких полос с максимумами при 3,06 эВ; 3,82 эВ и 5,02 эВ. В области $\hbar\omega \leq 3,0$ эВ зависимость $\varepsilon_1(\hbar\omega)$ соответствует нормальной дисперсии, характерной для классического осциллятора. Следовательно, эта область спектра обусловлена взаимодействием электрического поля электромагнитных волн со свободными и связанными носителями заряда. В области энергий $\hbar\omega > 5,6$ эВ функция $\varepsilon_1(\hbar\omega)$ принимает отрицательные значения ($k^2 > n^2$), что может объясняться поглощением света с одновременным возбуждением валентных электронов кристалла.

График функции $\varepsilon_2(\hbar\omega)$ содержит больше полос, максимумы которых, как было отмечено выше, находятся вблизи энергий оптических переходов между валентной зоной и зоной проводимости в точках высокой симметрии зоны Бриллюэна. Получено, что переходы, соответствующие энергии E_0 локализованы на 1,6 эВ, а $E_0 + \Delta_0$ – на 2,52 эВ. Соответственно, спин – орбитальное расщепление v – зоны в точке G равно 0,92 эВ. Также можно заключить, что максимум «с» с энергией $E_4 = 3,5$ эВ соответствует переходу $L_6 - L_6$, а часть «d» соответствует переходам между зонами в точке Σ . Полоса «e» с $\hbar\omega_e = 5,03$ эВ и «f» с $\hbar\omega_f = 5,36$ эВ может ассоциироваться с переходами $X_7 \rightarrow X_6$ и $X_6 \leftrightarrow X_6$. откуда следует, что спин – орбитальное расщепление валентной зоны Δ_x в точке X равно 0,32 эВ.

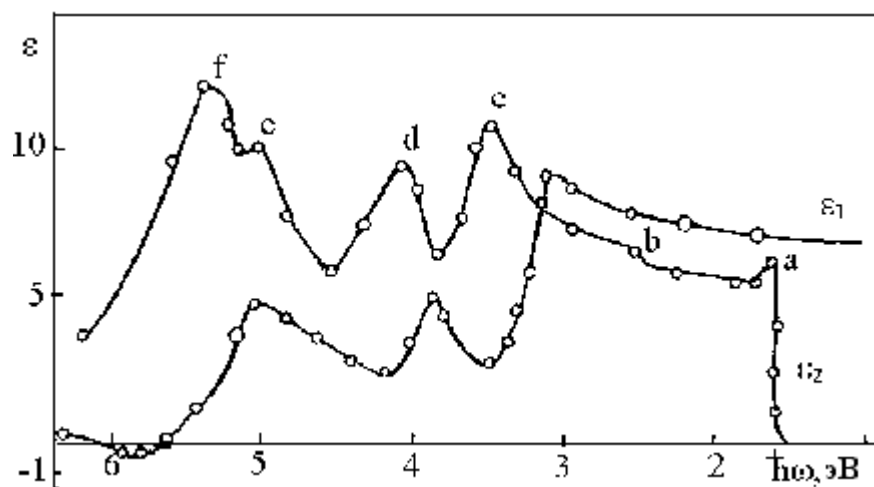


Рис. 2.26. Спектральная зависимость оптических функций $\varepsilon_1(\hbar\omega)$ и $\varepsilon_2(\hbar\omega)$, рассчитанных из спектров отражения кристаллов $\text{Cd}_{0,99}\text{Mn}_{0,01}\text{Te}$.

Из спектров отражения $R(\hbar\omega)$ были рассчитаны функции потерь энергии $I_m \varepsilon_1^{-1}$ для твердых растворов $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ ($0,01 \leq x \leq 0,5$). На Рисунке 2.27 представлен график этой функции для состава с $x = 0,05$. В спектральной области $\hbar\omega > 5,4$ эВ коэффициент отражения (Рисунок 2.21, линия 2) быстро уменьшается одновременно с увеличением энергии фотонов. В этой области функция $\varepsilon_1(\hbar\omega)$ достигает небольших значений или вовсе отрицательная. Можно предположить, что в этой области спектра валентные электроны являются квазисвободными и могут участвовать в коллективных осцилляциях.

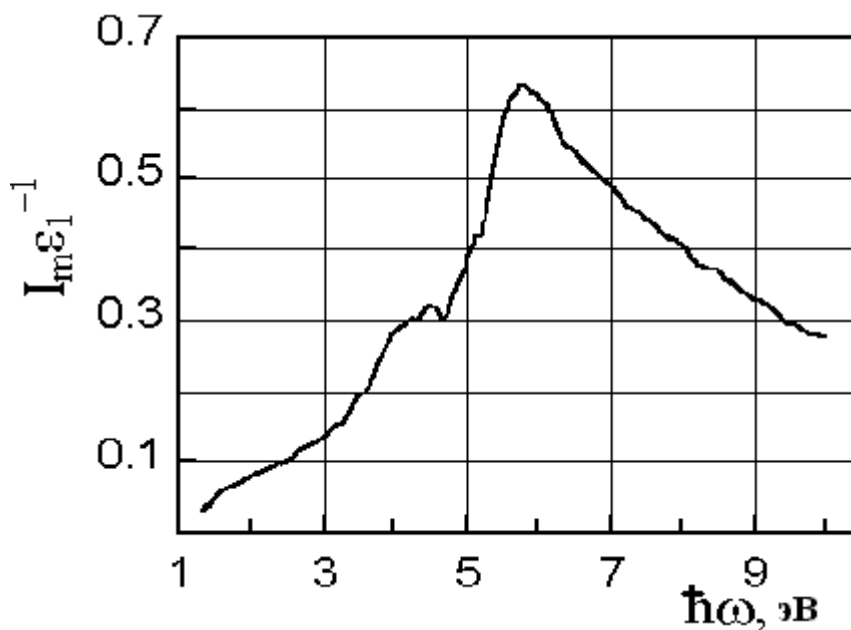


Рис. 2.27. Спектральная зависимость $I_m \varepsilon_1^{-1}$, рассчитанная из спектров отражения кристаллов $\text{Cd}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{Te}$.

Максимум функции $I_m \varepsilon_1^{-1}$, который определяет потери энергии горячих электронов, напоминает модель осцилляций электронного газа в кристалле [76]. Он локализован при намного меньших энергиях ($\sim 6,2$ эВ), чем аналогичные полосы в материалах типа $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ [77] или Ge и Si [78], которые достигают значений $15 \div 16$ эВ. Такого рода смещение не может быть аргументировано различием концентраций электронов в валентной зоне или значений средней эффективной массы, которая для полупроводников типа $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ и $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$ одного и того же порядка [54, 77]. Возможно, что значительное влияние на форму кривых функции $I_m \varepsilon_1^{-1}$ имеют электроны, локализованные глубоко в валентной зоне, в отличие от электронов d – оболочки марганца, которые формируют энергетический уровень в валентной зоне $\text{Mn}(u)$ и в зоне проводимости $\text{Mn}(d)$, энергетический интервал между которыми в кристаллах типа $\text{Zn}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Se}$ равен $\sim 7,8$ эВ [79].

На Рисунках 2.28 и 2.29 представлены спектры отражения, измеренные в области края полосы фундаментального поглощения при температурах 78 К и 293 К соответственно. Спектры были измерены с поверхностей, полученных сколом кристаллов по кристаллографическим плоскостям. Коэффициент отражения определялся при угле падения $\sim 8^\circ$. Абсолютные значения коэффициента отражения находятся в пределах $0,27 \div 0,32$, что хорошо соотносится с оптическими постоянными в этой спектральной

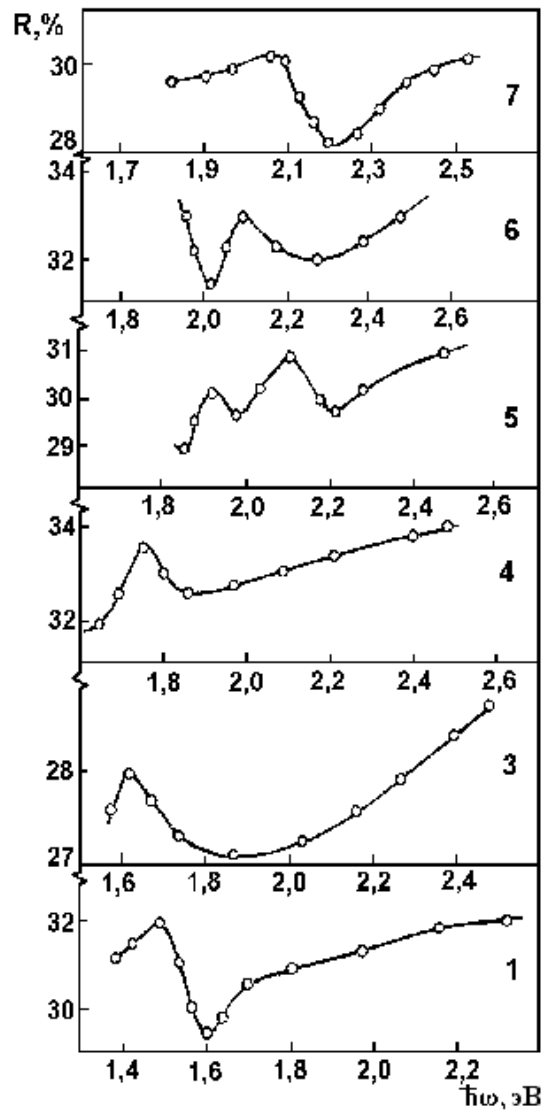


Рис. 2.28. Спектральная зависимость коэффициента отражения в области края полосы фундаментального поглощения в кристаллах $Cd_{1-x}Mn_xTe$ при температуре 78 К ($1 - x = 0$; $3 - x = 0,05$; $4 - x = 0,13$; $5 - x = 0,3$; $6 - x = 0,4$; $7 - x = 0,45$).

области для кристаллов CdTe [74]. В области края полосы фундаментального поглощения хорошо выражено рассеяние коэффициента отражения и по форме соответствующее классическому отражению осциллятора [80]. Особенностью характеристики экситонного отражения является смещение в область малых энергий при увеличении температуры от 78 К до 293 К. Это тепловое смещение хорошо согласуется со спектрами экситонного поглощения.

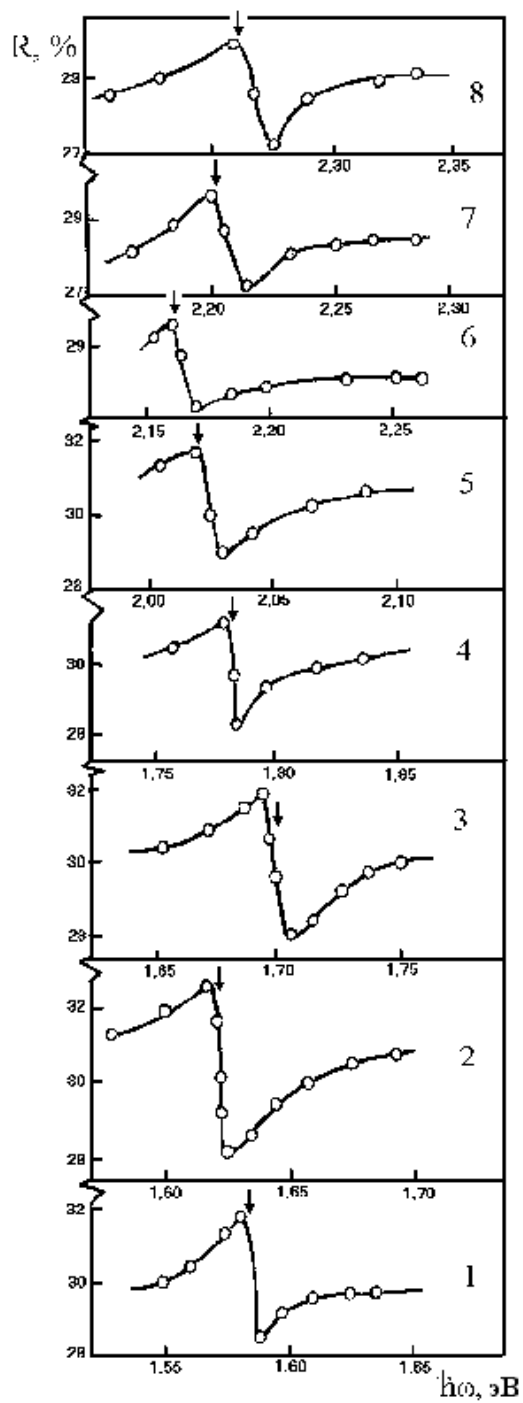


Рис. 2. 29. Спектральная зависимость коэффициента отражения в области края зоны фундаментального поглощения в кристаллах $Cd_{1-x}Mn_xTe$ при температуре 293К (1 – $x = 0$; 2 – $x = 0,01$; 3 – $x = 0,05$; 4 – $x = 0,13$; 5 – $x = 0,3$; 6 – $x = 0,4$; 7 – $x = 0,45$; 8 – $x = 0,5$).

Энергия оптических переходов в экситонном состоянии $n = 1$ может быть определена по положению максимума спектральной зависимости мнимой диэлектрической постоянной, которая напрямую связана с функцией плотности состояний $g(E)$ [86].

По методике, описанной из спектров отражения, были рассчитаны функции $\varepsilon_1(\hbar\omega)$ и $\varepsilon_2(\hbar\omega)$. Для большей точности определения ε_1 и ε_2 коэффициент отражения монокристаллов был снят в области от $50\,000\text{ см}^{-1}$ до 400 см^{-1} . Для уменьшения влияния области частот, неопределенных в эксперименте, был использован дифференциальный метод, опробованный в работе [81].

На Рисунке 2.30 представлены зависимости оптических постоянных ε_1 и ε_2 в области экситонных переходов в кристаллах с $0,01 \leq x \leq 0,5$, рассчитанных из спектров $R(\hbar\omega)$ при температуре 78 К. Функции $\varepsilon_1(\hbar\omega)$ в упоминаемой спектральной области для всех кристаллов из ряда твердых растворов хорошо описывают энергетическое рассеяние показателя преломления n , т.к. в этой спектральной области коэффициент экстинкции, рассчитанный по величине коэффициента поглощения α

$$k = \frac{\alpha\lambda}{4\pi} \quad (2.15)$$

принимает значения, намного меньшие, чем показатель преломления и в первом приближении им можно пренебречь.

Рассеяние действительной части диэлектрической проницаемости ε_1 вблизи энергий, соответствующих переходам валентная зона – экситонное состояние $n = 1$ имеет форму, характерную для линейного гармонического осциллятора

$$\varepsilon_1 \sim \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2}, \quad (2.16)$$

где ω_0 – резонансная частота.

Частоты, соответствующие максимумам функции $\varepsilon_2(\hbar\omega)$ являются, даже в случае гармонического осциллятора, очень близкими к резонансным частотам переходов. Следовательно, энергия максимумов зависимостей $\varepsilon_2(\hbar\omega)$ может приниматься за энергию оптических переходов, в результате которых формируются свободные экситоны с квантовым состоянием $n = 1$. Этот вывод, который был получен на базе модели моноэлектронного осциллятора, вполне соответствует свободным экситонам в кристаллах $A^{II}B^{VI}$ [54].

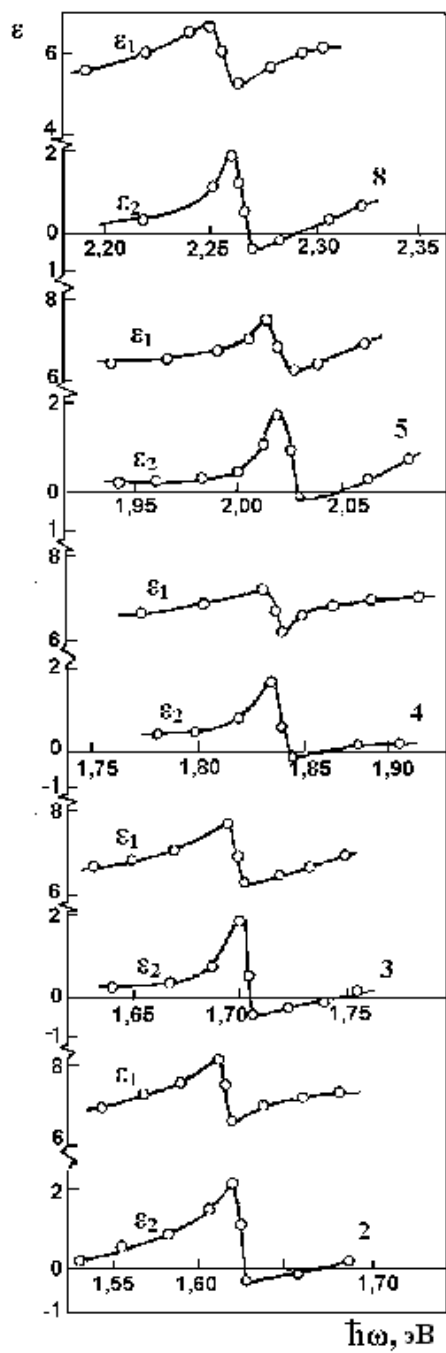


Рис. 2.30. Спектральная зависимость диэлектрических постоянных ϵ_1 и ϵ_2 для спектров отражения, представленных на Рисушке 2.28 (2 – $x = 0,01$; 3 – $x = 0,05$; 4 – $x = 0,13$; 5 – $x = 0,3$; 8 – $x = 0,5$).

В Таблице 2.5 представлены экспериментальные результаты энергий оптических переходов в экситонных состояниях $n = 1$ из спектров поглощения и отражения (по энергиям максимумов функции $\varepsilon_2(\hbar\omega)$) для изученных кристаллов ($0 \leq x \leq 0,5$) при температуре 78 К.

Таблица 2.5. Энергии оптических переходов в экситонных состояниях $n = 1$.

Состав, x	0	0,01	0,05	0,13	0,3	0,4	0,5
$E_{ex}(n=1)$, эВ	1,583	1,615	1,700	1,830	2,020	2,160	2,260
$E_{ex}^*(n=1)$, эВ	-	1,620	1,705	1,835	2,020	-	2,260
$E_{ex}^{**}(n=1)$, эВ	1,576	1,610	1,700	1,830	2,020	2,160	2,252

где E_{ex} – определено из спектров поглощения;

E_{ex}^* - из максимума функций $\varepsilon_2(\hbar\omega)$;

E_{ex}^{**} - из спектров люминесценции.

Из Таблицы 2.5 видно, что энергии образования экситонов, определенные из спектров поглощения E_{ex} и отражения E_{ex}^* практически совпадают. Это позволяет сделать вывод о том, что в твердых растворах типа CdTe – MnTe край полосы фундаментального поглощения формируется свободными экситонами, которые при температуре $T \geq 78$ К взаимодействуют с нормальными колебаниями кристаллической решетки.

2.7. Люминесценция в кристаллах $Cd_{1-x}Mn_xTe$

На Рисунке 2.31 представлены спектры люминесценции исследуемых кристаллов, при температуре 78 К. Характерным для всех спектров является наличие относительно узкой полосы в области края фундаментального поглощения и, у большинства кристаллов, широкой полосы сложного состава в области меньших энергий. Энергии максимумов, соответствующие узким полосам представлены в Таблице 2.6 и могут быть сравнены с энергиями свободных экситонов, определенными из спектров поглощения и отражения. Аналогичное сравнение Рисунков 2.18 и 2.31 показывает, что максимумы люминесценции, с точностью до $\sim 5\div 7$ мэВ, совпадают с резонансными энергиями экситонов в состоянии $n = 1$, установленными из спектров поглощения. Следовательно, эти узкие полосы могут считаться

экситонной люминесценцией, обусловленной аннигиляцией люминесценции свободных экситонов в состоянии $n = 1$ или связей вблизи центров ионизации. Максимумы

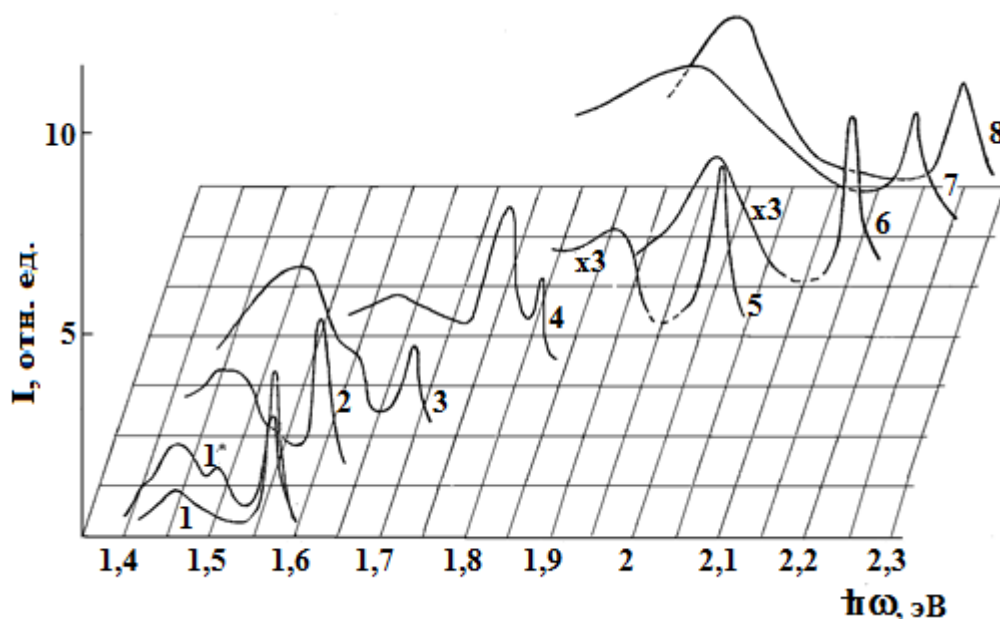


Рис. 2.31. Спектры фотолюминесценции кристаллов $Cd_{1-x}Mn_xTe$ при температуре 78 К. (1 – $x = 0$; 1* – $CdTe$, легированный 0,1 % As; 2 – $x = 0,01$; 3 – $x = 0,05$; 4 – $x = 0,13$; 5 – $x = 0,3$; 6 – $x = 0,4$; 7 – $x = 0,45$; 8 – $x = 0,5$).

Таблица 2.6. Энергии уровней рекомбинации в кристаллах $Cd_{1-x}Mn_xTe$.

Состав, x	0	As 0	0,01	0,05	0,13	0,3	0,4	0,45	0,5
E_r , эВ	0,046	0,5	0,045	0,06	0,05	0,12	0,16	0,16	0,27
		0,41	0,10	0,13	0,16			0,26	
			0,12						

люминесценции, появляющиеся в результате аннигиляции экситонов могут иметь ширину, определяющую время жизни экситонных состояний. При температуре эксперимента $T \geq 78$ К экситоны претерпевают рассеяние на продольных акустических и оптических фононах и на примесных центрах, концентрацией которых в твердых растворах нельзя пренебречь [82]. Следовательно, энергетическая ширина экситонной линии может быть выражена формулой

$$\hbar\Delta\omega = \hbar\Delta\omega_i + A \frac{kT}{\hbar\omega_{fa}} + B e^{-\frac{\hbar\omega_{fo}}{kT}}, \quad (2.17)$$

где $\Delta\omega_i$ – спектральная ширина полосы рассеяния экситонов на примесях;

A , B – постоянные, характеризующие взаимодействие экситонов с продольными акустическими фононами с энергией $\hbar\omega_{fa}$ и продольными оптическими фононами с энергией $\hbar\omega_{fo}$, соответственно.

Для кристаллов CdTe и, тем более для кристаллов твердых растворов CdTe – MnTe при $T = 78$ К полностью удовлетворяется условие $\hbar\omega_{fo} \gg kT$. Следовательно, последним слагаемым в (2.17) можно пренебречь, и, значит, форма экситонной полосы зависит от взаимодействия экситонов с продольными акустическими фононами. Полуширина экситонной полосы растет от ~ 12 мэВ для CdTe до 22 мэВ для состава Cd_{0,7}Mn_{0,3}Te. При дальнейшем увеличении содержания MnTe в CdTe до $x = 0,5$ этот параметр слабо возрастает. Энергия продольных акустических фононов в твердых растворах Cd_{1-x}Mn_xTe такого порядка,

что не может существенно изменить отношение $\frac{kT}{\hbar\omega_{fa}}$. Следовательно, основным фактором,

влияющим на контур экситонной полосы, может быть взаимодействие экситонов с примесными центрами, концентрация которых растет с увеличением концентрации теллурида марганца в твердом растворе. Это факт подтверждается и уменьшением экситонной полосы поглощения одновременно с увеличением x от $x = 0$ до $x = 0,13$, что очевидно на Рисунке 2.18. Анализируя спектры экситонного поглощения и люминесценции, можем подчеркнуть, что степень однородности кристаллов уменьшается от CdTe ($x = 0$) до $x \approx 0,2 \div 0,3$ и слабо увеличивается до $x = 0,5$.

Полоса, соответствующая экситонной люминесценции в кристаллах CdTe и Cd_{0,99}Mn_{0,01}Te смещена на 7 – 10 мэВ по сравнению с полосой свободных экситонов, наблюдаемой на спектре поглощения. Возможно, это связано с участием в люминесценции связанных экситонов (энергия связи $\sim 7-10$ мэВ), локализованных на собственных дефектах кристаллической решетки.

В области длинных волн наблюдается слабо выделяющаяся широкая область, связанная с собственными примесями кристалла. Так, примесная люминесценция в CdTe (1% As) состоит из трех полос с максимумами при 1,51 эВ; 1,46 эВ и 1,42 эВ. Полоса 1,46 эВ

хорошо видна и в спектре чистого CdTe, которую авторы работы [83] объясняют люминесценцией с участием уровней рекомбинации, локализованных на 0,46 эВ от потолка валентной зоны. Введение атомов As, возможно, формирует в запрещенной зоне кристалла CdTe глубокие уровни рекомбинации, локализованные на 0,5 эВ и 0,41 эВ от валентной зоны, посредством которых и наблюдаются зоны 1,42 эВ и 1,51 эВ, соответственно.

Если принять, что энергии максимумов полос в красной области спектра соответствуют излучательным переходам неравновесных электронов из зоны проводимости на уровни рекомбинации, тогда из соответствующих спектров могут быть определены уровни рекомбинации в кристаллах $Cd_{1-x}Mn_xTe$ ($0 \leq x \leq 0,5$), энергии E_r которых представлены в Таблице 2.6. Эти значения для составов $x \geq 0,01$ рассчитаны с точностью до энергии связи экситонов, которая, как демонстрируется в работе [68], для кристаллов CdTe равна ~ 7 мэВ.

2.8. Влияние отжига на гальваномагнитные и оптические свойства монокристаллов $Cd_{1-x}Mn_xTe$

Исходные кристаллы $Cd_{1-x}Mn_xTe$ были выращены методом Бриджмена. Независимо от состава все кристаллы имели p-тип проводимости, что указывает на наличие собственных точечных дефектов-вакансий кадмия [19]. Исходные образцы обладали высоким темновым сопротивлением $\sim 10^8$ Ом, которое при освещении уменьшалось не более, чем на порядок. Этот факт затрудняет использование данных кристаллов для изготовления на их основе фоточувствительных структур. Одним из возможных путей «залечивания» дефектов и приближения состояния кристаллической решетки к равновесному, является термообработка как в парах компонентов, так и легирование различными примесями.

Было проведено исследование гальваномагнитных свойств кристаллов $Cd_{1-x}Mn_xTe$, отожженных в атмосфере кадмия, теллура, а также легированных медью.

2.8.1. Влияние отжига в расплаве Cd на параметры кристаллов $Cd_{1-x}Mn_xTe$.

Для термического отжига, а также последующих измерений гальваномагнитных свойств кристаллы были подготовлены следующим образом.

Образцы, в виде параллелепипеда, размерами $0,2 \times 0,2 \times 1 \text{ см}^3$, шлифовались абразивным порошком М5, затем полировались алмазной пастой АСМ 3/2. Химическое травление проводилось в 2 этапа: сначала в более концентрированном растворе 90% HBr + 10% Br_2 в течение 30 с, затем в более разбавленном HBr + Br_2 (95% и 5% соответственно), что позволяет уменьшить окисление поверхности кристаллов при контакте с воздухом.

Термообработку образцов $\text{Cd}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{Te}$ в расплаве кадмия проводили в изотермических условиях при 2-х различных температурах – 600°C и 650°C в течение 7 дней. Кусочки Cd и образцы $\text{Cd}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{Te}$ помещались в ампулу. Образцы устанавливались в специальный держатель, фиксирующийся в одном из концов ампулы. Количество Cd было подобрано таким образом, чтобы во время отжига образцы были полностью покрыты расплавом. По окончании времени отжига печь поворачивалась и расплав стекал на дно ампулы, а образец оставался в держателе. Поверхность образцов после отжига была достаточно чистой, остатки кадмия удалялись травлением в HCl .

Если исходные образцы обладали р-типом проводимости, то в результате отжига в расплаве кадмия происходило изменение типа проводимости с р- на n-. При этом сопротивление образцов уменьшалось на 3-4 порядка и достигало значений $\sim 10^4 - 10^5 \text{ Ом}$.

Известно, что р-тип проводимости нелегированных кристаллов $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ обусловлен вакансиями кадмия и следует ожидать, что в результате отжига происходит диффузия атомов Cd , которые занимают вакансии металла. Освещение интегральным светом приводило к незначительному, менее чем на порядок, уменьшению сопротивления.

На Рисунке 2.32 представлены температурные зависимости коэффициента Холла для образцов отожженных при 600°C (образец 1) и 650°C (образцы 2 и 3), снятые в диапазоне температур $80 \text{ K} \leq T \leq 293 \text{ K}$. Отметим, что в образцах, отожженных при 650°C концентрация электронов при 80 К на порядок выше, чем в образцах, отожженных при 600°C и составляет $(1...2) \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ и $3 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$ соответственно. Для всех образцов характерно наличие широкой области температур, в которой коэффициент Холла и соответственно концентрация остаются практически постоянными. Так, для образца 1 эта область простирается почти до 170 К, затем коэффициент Холла уменьшается почти на 2 порядка. При этом концентрация электронов возрастает до $2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ при комнатной температуре.

Область постоянства концентрации электронов для образцов отожженных при 650°C более широкая. Только при температурах более 210 К наблюдается уменьшение

коэффициента Холла, которое менее значительно по сравнению с образцом 1. Так, концентрация электронов возрастает до $(4...5) \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$. Учитывая, что исследуемая область

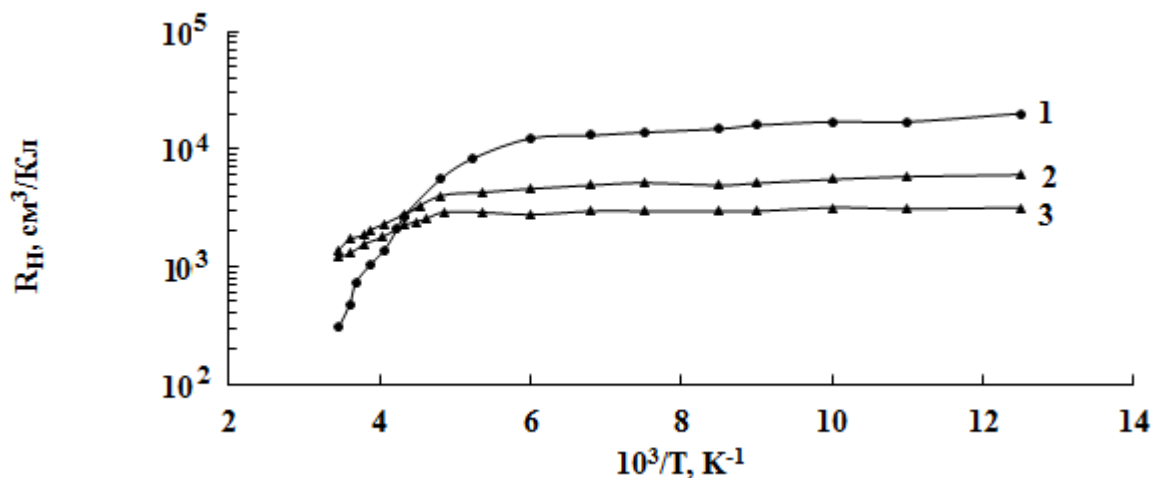


Рис. 2.32. Температурная зависимость коэффициента Холла образцов $\text{Cd}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{Te}$, отожженных в расплаве Cd при температурах 600°C (1) и 650°C (2,3).

температур соответствует примесной проводимости, для определения энергии активации были построены зависимости $\lg(n \cdot T^{-3/4}) = f(1000/T)$.

На Рисунке 2.33 представлены данные зависимости $\lg(n \cdot T^{-3/4}) = f(1000/T)$ для области высоких температур образцов $\text{Cd}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{Te}$, в которых рост концентрации более существенен. Используя выражение

$$\Delta E = 2k \cdot \frac{\Delta \ln(n \cdot T^{-3/4})}{\Delta(1/T)}, \quad (2.18)$$

были получены значения энергии активации 0,37 эВ для образца, отожженного при 600°C и 0,15 эВ для образцов, отожженных при 650°C .

Исходя из полученных результатов, полагаем, что в результате отжига при 600°C , не смотря на то, что часть акцепторных уровней, связанных с вакансиями кадмия оказывается компенсированной, тем не менее, концентрация вакансий Cd остается значительной и мелкие доноры компенсируют их. Таким образом, с этих мелких донорных уровней с ростом температуры практически не происходит активации электронов в зону проводимости.

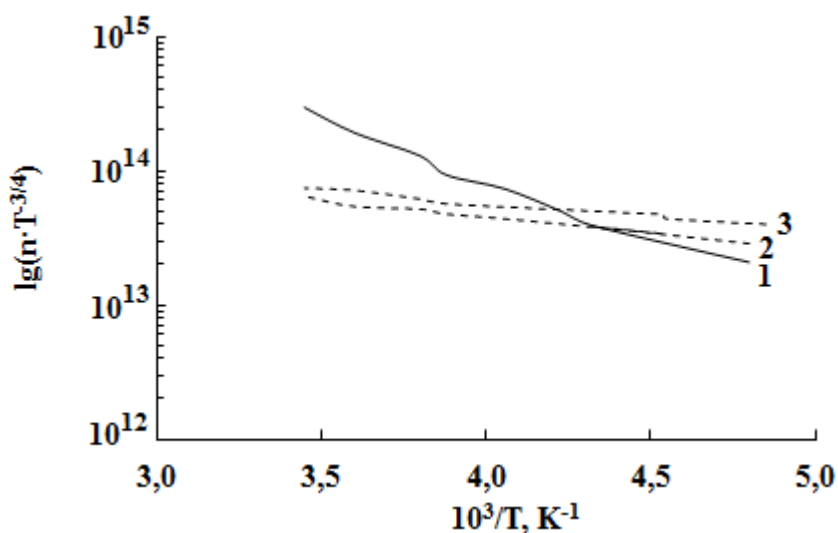


Рис. 2.33. Температурная зависимость концентрации носителей заряда в образцах $\text{Cd}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{Te}$, отожженных в расплаве Cd при температурах 600°C (1) и 650°C (2,3).

Активация электронов происходит с более глубоких уровней, обусловленных неконтролируемой донорной примесью, которая расположена на $\sim 0,37$ эВ ниже дна зоны проводимости. Отжиг при 650°C приводит к введению большего количества атомов Cd в кристаллы $\text{Cd}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{Te}$. Мелкие доноры уже не участвуют в компенсации вакансий кадмия и на температурной зависимости концентрации появляется наклон, соответствующий энергии залегания мелких доноров $\sim 0,15$ эВ.

Температурные зависимости электропроводности, представленные на Рисунке 2.34, в значительной степени повторяют температурные зависимости концентрации. В области низких температур (до 170 К) для всех образцов проводимость растет очень незначительно. Однако, при более высоких температурах наблюдается область активированной проводимости.

Температурные зависимости подвижности для образцов отожженных при 600°C отличаются по характеру от зависимостей μ (Т) для образцов, отожженных при 650°C (Рисунок 2.35). Так, в образце 1, с наименьшей концентрацией электронов, подвижность уменьшается во всем исследуемом интервале температур. В образцах 2 и 3 с почти на

порядок большей концентрацией электронов в области температур 80 – 220 К подвижность растет, а затем, при дальнейшем увеличении температуры, остается практически постоянной.

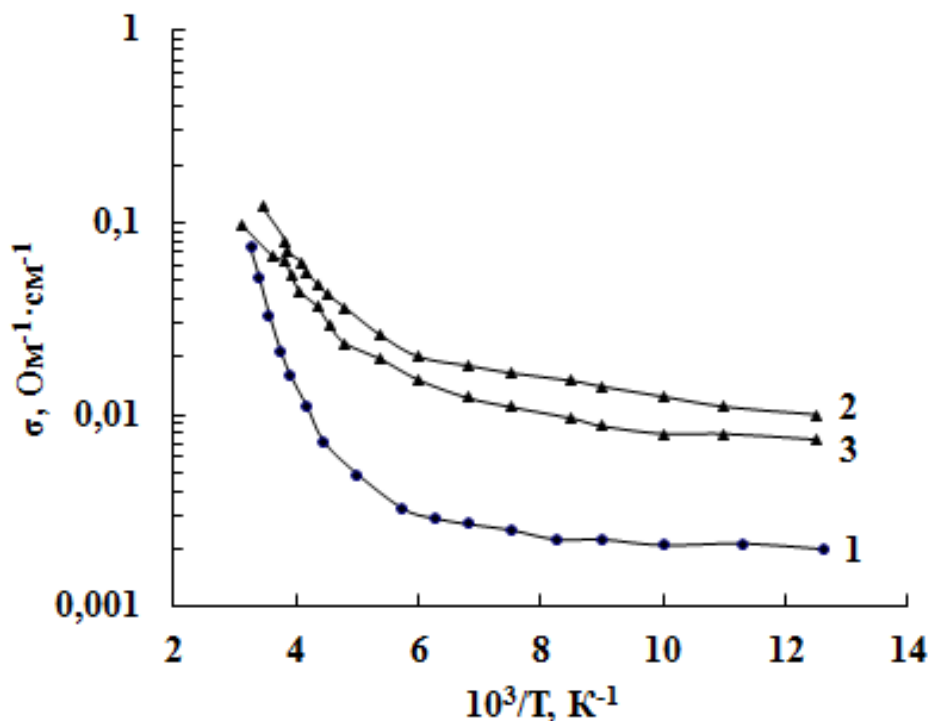


Рис. 2.34. Температурная зависимость электропроводности образцов $\text{Cd}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{Te}$, отожженных в расплаве Cd при температурах 600°C (1) и 650°C (2,3).

Учитывая, что в большинстве случаев температурная зависимость подвижности имеет степенной характер $\mu \sim T^v$, был оценен показатель степени v , который позволяет судить о механизме рассеяния. Были получены следующие значения: для образца 1 коэффициент $v = -0,25$; для 2 образца $v = 0,62$ и для 3 - $v = 1,5$. Следовательно, в образцах с большей концентрацией электронов более значительно рассеяние на ионах примеси, но с ростом температуры все более существенной становится доля рассеяния на тепловых колебаниях решетки, что и приводит к уменьшению подвижности с ростом температуры. Из графиков зависимости $\ln \sigma \cdot T^{-(3/4+v)} = f(1/T)$ в области температур, которые соответствуют области активации проводимости (Рисунок 2.36), были оценены энергии активации. Получены значения $0,15$ эВ (для образца отожженного при 650°C) и $0,39$ эВ (отжиг при 600°C), что

хорошо согласуется с результатами, полученными из температурных зависимостей концентрации.

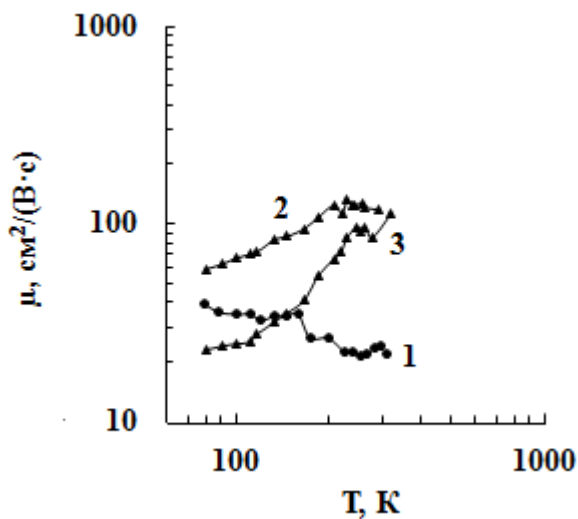


Рис. 2.35. Температурная зависимость подвижности носителей заряда в образцах $\text{Cd}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{Te}$, отожженных в расплаве Cd при температурах 600°C (1) и 650°C (2,3).

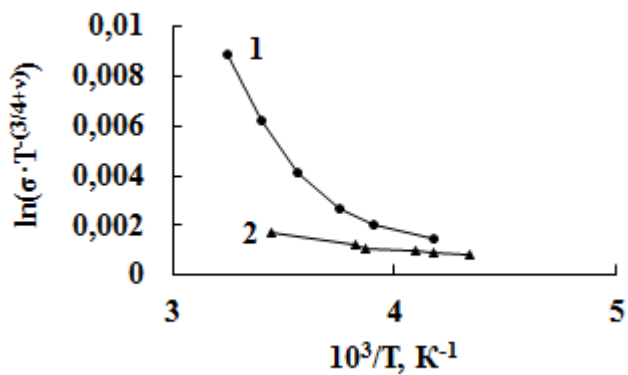


Рис. 2.36. Температурная зависимость электропроводности образцов $\text{Cd}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{Te}$, отожженных в расплаве Cd при температурах 600°C (1) и 650°C (2).

2.8.2. Влияние отжига в парах теллура на свойства кристаллов $Cd_{1-x}Mn_xTe$.

Для отжига в атмосфере теллура образцы были подготовлены таким же образом, как и в случае отжига в расплаве кадмия. Количество теллура подбиралось из расчета создания давления пара в ампуле $p_{Te} \sim 10^{-1}$ мм рт.ст. Кроме того отжиг проводили при дополнительном давлении аргона, что препятствовало сублимации компонентов с поверхности образцов.

Параметры образцов и условия отжига представлены в Таблице 2.7. Видно, что увеличение температуры отжига от $570^{\circ}C$ до $770^{\circ}C$ приводит к увеличению концентрации дырок почти на 3 порядка, но форма зависимости $p(10^3/T)$, которая изображена на Рисунке 2.37 у всех образцов одинакова.

В области температур, меньших 200 К концентрация дырок практически не меняется, затем наблюдается заметный рост концентрации. Из наклона графика в области более высоких температур, где увеличение концентрации намного существенней, была рассчитана энергия активации акцепторов, которая составила $E_A = 0,18$ эВ по отношению к потолку валентной зоны. Результаты говорят о существовании уровня акцепторов вблизи валентной зоны, что может быть связано с собственными дефектами – вакансиями кадмия [19]. Увеличение концентрации атомов Те в кристаллической решетке (образцы 3 и 4) приводит к более заметному росту концентрации дырок при увеличении температуры.

Таблица 2.7. Параметры кристаллов $Cd_{1-x}Mn_xTe$, подвергнутых отжигу в парах Те

№ образца	Т отжига, $^{\circ}C$	80 К			300 К		
		$p, \text{см}^{-3}$	$\sigma, (\text{Ом}\cdot\text{см})^{-1}$	$\mu, \text{см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$	$p, \text{см}^{-3}$	$\sigma, (\text{Ом}\cdot\text{см})^{-1}$	$\mu, \text{см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$
1	570	$7,2 \cdot 10^{11}$	$8,1 \cdot 10^{-6}$	70	$9,1 \cdot 10^{12}$	$1,1 \cdot 10^{-5}$	8
2	670	$1,6 \cdot 10^{12}$	$1,2 \cdot 10^{-5}$	48	$1,2 \cdot 10^{13}$	$2,0 \cdot 10^{-5}$	10
3	720	$2,7 \cdot 10^{13}$	$1,3 \cdot 10^{-4}$	31	$4,0 \cdot 10^{14}$	$2,1 \cdot 10^{-4}$	3
4	770	$2,9 \cdot 10^{14}$	$8,9 \cdot 10^{-4}$	19	$2,4 \cdot 10^{15}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$	3,5

График зависимости подвижности от температуры представлен на Рисунке 2.38. Видно, что увеличение температуры до ~ 130 К почти не меняет подвижность и,

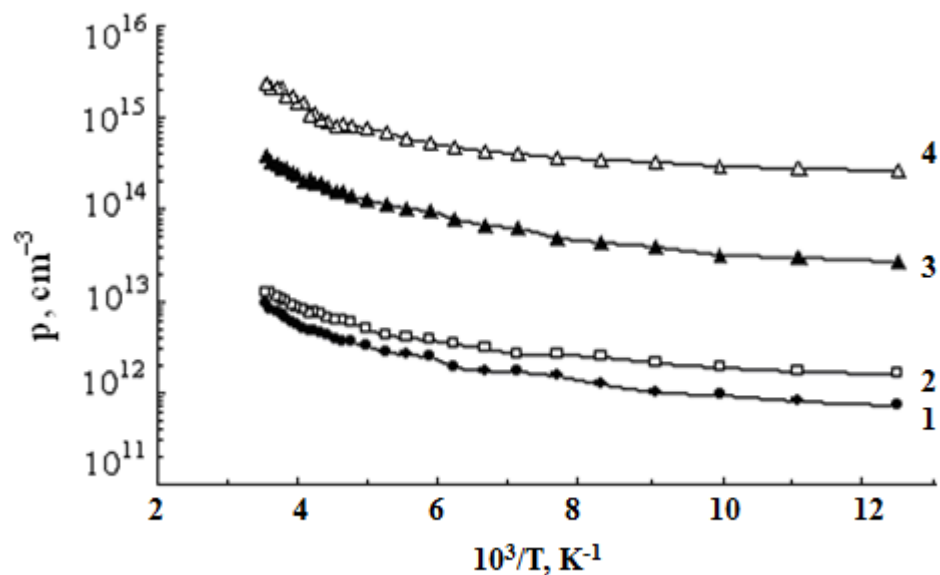


Рис. 2.37. Температурная зависимость концентрации дырок в образцах, подверженных отжигу в парах теллура:
 1 – 570⁰С; 2 – 670⁰С; 3 – 720⁰С; 4 – 770⁰С.

следовательно, в данной области температура на носители заряда влияют несколько механизмов рассеяния. Это с одной стороны рассеяние на тепловых колебаниях кристаллической решетки, а с другой – рассеяние на ионах примеси. При дальнейшем росте температуры более 130 К подвижность уменьшается, причем для всех образцов наклон зависимости $\lg \mu = f(\lg T)$ практически одинаков. Отметим, что если концентрация дырок в отожженных образцах при 80 К отличается более чем на 2 порядка, то значения подвижности отличаются менее значительно и составляют $\sim 20 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$ для образца № 4 (отжиг при 770⁰С) и $\sim 70 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$ для образца № 1 (отжиг при 570⁰С). Действительно, отжиг в парах теллура хотя и увеличивает концентрацию носителей заряда и, следовательно, возрастает проводимость, в то же время увеличивает концентрацию собственных дефектов – вакансий кадмия.

Температурная зависимость электропроводности изученных образцов представлена на Рисунке 2.39. Характер этой зависимости аналогичен зависимости концентрации носителей заряда от температуры и отражает рост почти на порядок проводимости образцов в области высоких температур.

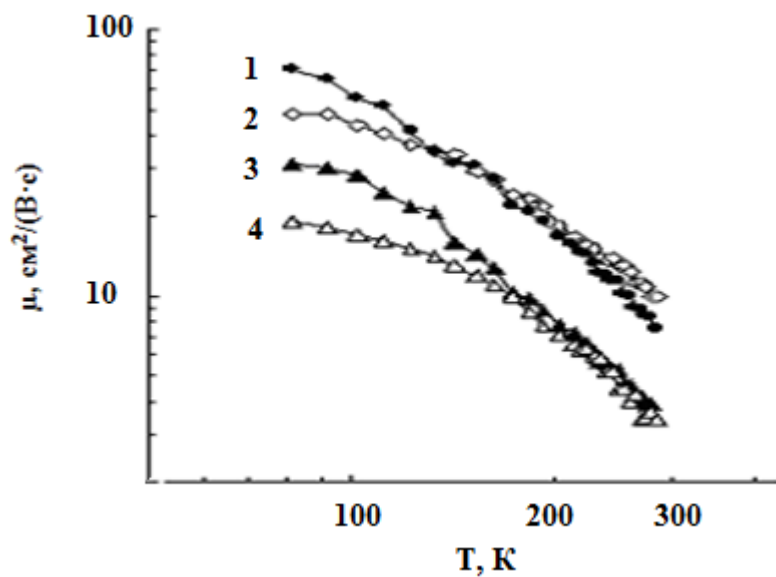


Рис. 2.38. Температурная зависимость подвижности дырок в образцах, подверженных отжигу в парах теллура: 1 – 570⁰С; 2 – 670⁰С; 3 - 720⁰С; 4 – 770⁰ С.

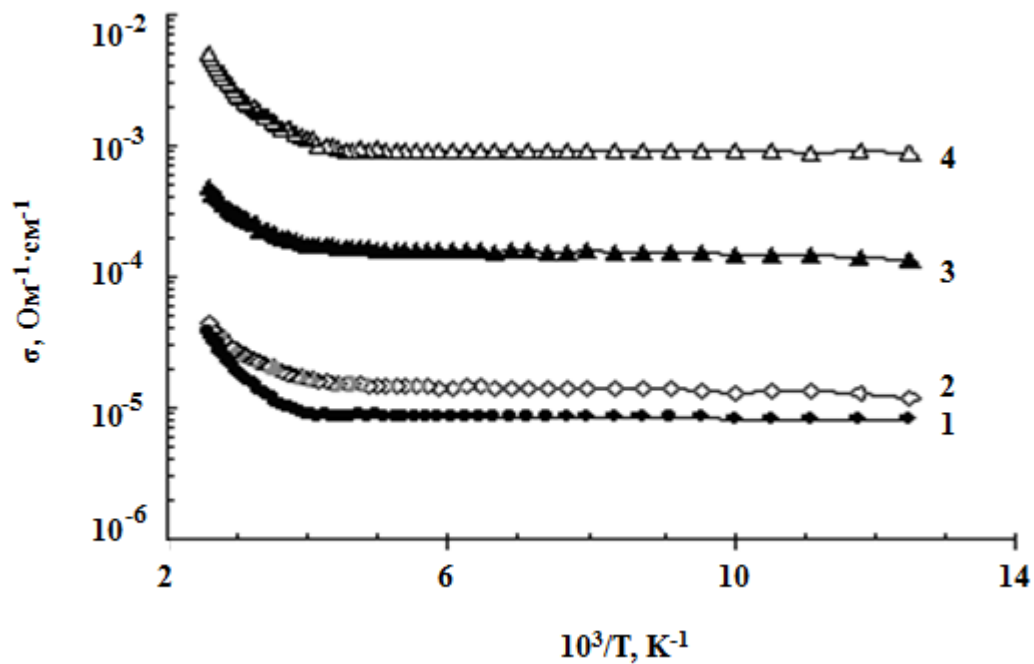


Рис. 2.39. Температурная зависимость электропроводности образцов, подверженных отжигу в парах теллура: 1 – 570⁰С; 2 – 670⁰С; 3 - 720⁰С; 4 – 770⁰ С.

2.8.3. Легирование кристаллов $Cd_{1-x}Mn_xTe$ медью.

Известно [3], что легирование кристаллов p - $Cd_{1-x}Mn_xTe$ медью приводит к уменьшению концентрации дырок до $\sim 10^{12} \text{ см}^{-3}$, но не оказывает существенного влияния на величину подвижности носителей заряда. В данной работе легирование медью проводилось диффузией из твердой фазы. Исходные образцы имели p -тип проводимости с концентрацией дырок $\sim 5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$. Сначала в вакууме проводилось напыление слоев меди на свежесколотую поверхность кристаллов $Cd_{1-x}Mn_xTe$ (использовались два состава с $x = 0,13$ и $x = 0,5$). Диффузию меди проводили в изотермических условиях при двух температурах 600°C и 700°C в течение 3 дней в атмосфере аргона ($p \sim 10^{-1}$ мм рт. ст.). После отжига образцы полировались для удаления поверхностных дефектов и загрязнений, затем подвергались химическому травлению. Отметим, что отжиг при температуре 700°C приводил к значительной сублимации материала с поверхности кристалла, что затруднило дальнейшее исследование гальваномагнитных свойств. Исследование температурных зависимостей концентрации и электропроводности проводилось на кристаллах $Cd_{0,87}Mn_{0,13}Te$ и $Cd_{0,5}Mn_{0,5}Te$, отожженных при 600°C . После отжига образцы обладали p -типом проводимости.

На Рисунке 2.40 представлены температурные зависимости концентрации дырок в кристаллах состава $Cd_{0,5}Mn_{0,5}Te$ (кривая 1) и $Cd_{0,87}Mn_{0,13}Te$ (кривая 2). Отметим, что в области низких температур концентрации носителей заряда отличаются более чем на порядок и при 80 К составляют $1,9 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-3}$ ($x = 0,5$) и $3,7 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$ ($x = 0,13$). Таким образом легирование медью уменьшает концентрацию дырок, что связано с тем, что атомы меди занимают вакансии кадмия, уменьшая, таким образом, число собственных дефектов. До температуры $\sim 140 \text{ K}$ концентрация практически не меняется. С ростом температуры кривые сближаются и наблюдается значительный рост концентрации дырок в обоих образцах. Из наклона кривых в области более высоких температур была оценена энергия активации, которая составляет 0,35 эВ ($x = 0,5$) и 0,18 эВ ($x = 0,13$) по отношению к потолку валентной зоны. Такие значения энергии активации обусловлены наличием акцепторных уровней, связанных с вакансиями кадмия. Температурные зависимости электропроводности (Рисунок 2.41) имеют такой же характер, как и температурная зависимость концентрации, что указывает на незначительную зависимость подвижности от температуры (Рисунок 2.42).

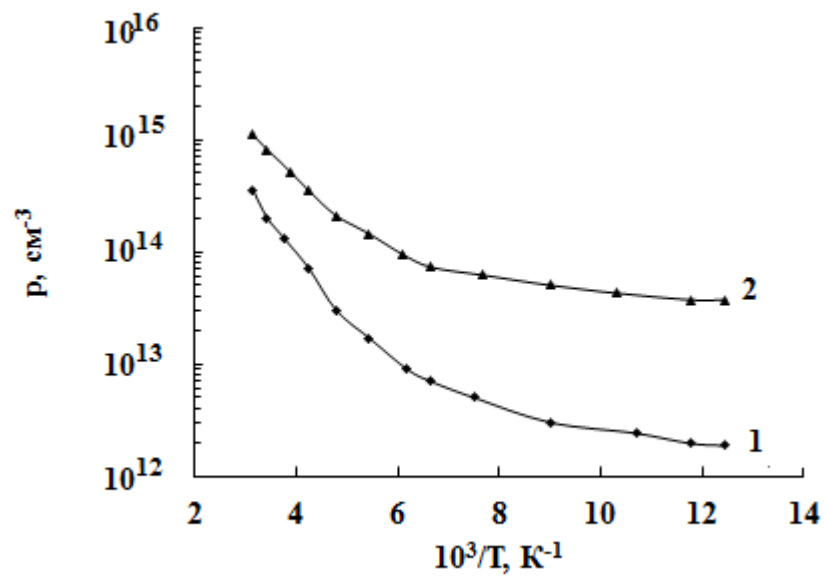


Рис. 2.40. Температурная зависимость концентрации дырок в кристаллах, легированных медью, состава $Cd_{0,5}Mn_{0,5}Te$ (кривая 1) и $Cd_{0,87}Mn_{0,13}Te$ (кривая 2).

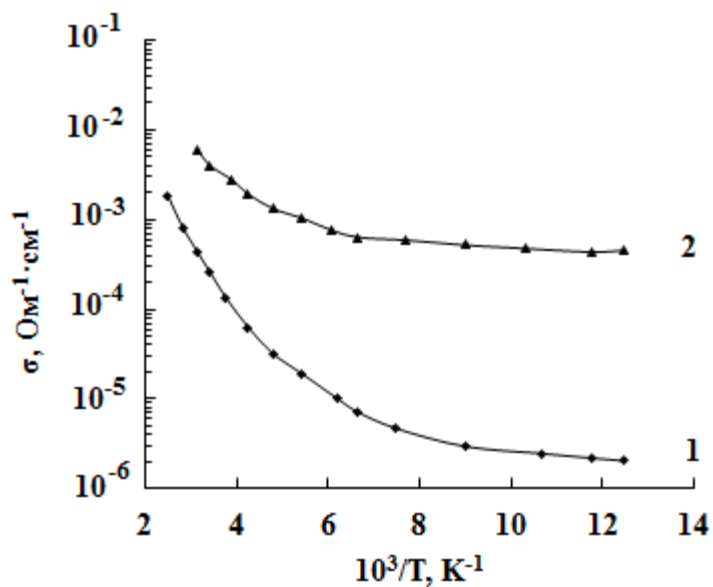


Рис. 2.41. Температурная зависимость электропроводности кристаллов, легированных медью, состава $Cd_{0,5}Mn_{0,5}Te$ (кривая 1) и $Cd_{0,87}Mn_{0,13}Te$ (кривая 2).

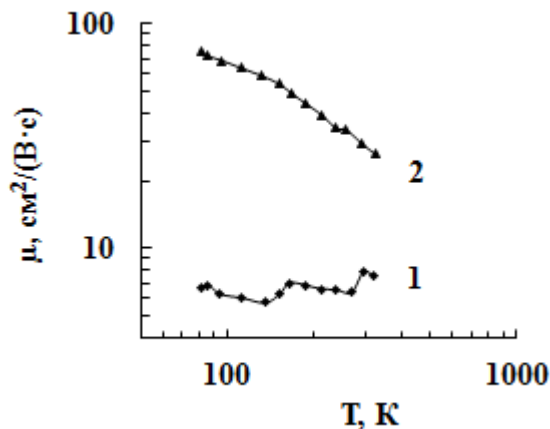


Рис. 2.42. Температурная зависимость подвижности носителей заряда в кристаллах, легированных медью, состава $\text{Cd}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{Te}$ (кривая 1) и $\text{Cd}_{0,87}\text{Mn}_{0,13}\text{Te}$ (кривая 2).

Действительно, в образце состава $x = 0,5$ (кривая 1) наблюдается практически постоянное значение подвижности во всей области температур. В образце состава $x = 0,13$ (кривая 2) и, следовательно, с меньшей шириной запрещенной зоны подвижность несколько уменьшается, коэффициент, характеризующий механизм рассеяния достигает значения $\nu = -1$, что указывает на переход к рассеянию на тепловых колебаниях решетки.

Энергия активации, рассчитанная из температурной зависимости электропроводности, составляет 0,34 эВ ($x = 0,5$) и 0,18 эВ ($x = 0,13$), что хорошо согласуется с данными, полученными из концентрационных зависимостей.

Важным результатом легирования медью является увеличение фоточувствительности образцов, что позволило провести исследование фотолюминесценции. 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, представленные на Рисунках 2.43 и 2.44. В образце $\text{Cd}_{0,87}\text{Mn}_{0,13}\text{Te}$ (Рисунок 2.43) до легирования наблюдалось два максимума: при 1,625 эВ и 1,775 эВ по отношению к краю зоны проводимости. Первый пик определяется внутрицентровыми переходами в ионах Mn^{2+} и представляет собой суперпозицию двух областей В ($\hbar\omega = 1,62$ эВ) и B^* ($\hbar\omega = 1,65$ эВ). Энергия возбуждения центров Mn^{2+} в данных кристаллах $\sim 1,62$ эВ и, как мы видим из Рисунка 2.43, сравнивая значения энергии, соответствующие областям В и B^* ,

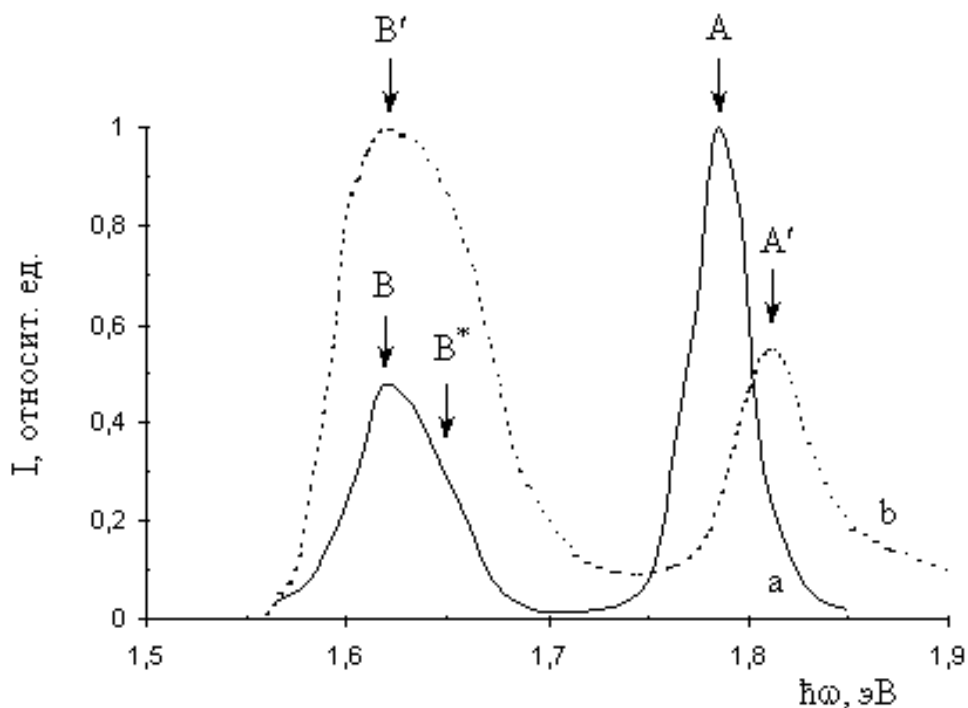


Рис. 2.43. Спектральная зависимость фотолюминесценции кристаллов $\text{Cd}_{0,87}\text{Mn}_{0,13}\text{Te}$ нелегированных (а) и легированных Cu (b).

не зависит от присутствия в кристаллах неконтролируемой примеси Cu. Т. о. область B^* соответствует примесному уровню, находящемуся на $\sim 0,14$ эВ выше потолка валентной зоны и связанному с вакансиями кадмия. 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. Энергии пиков составляют 1,62 эВ и 1,82 эВ. 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 $\text{Cd}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{Te}$ (Рисунок 2.44) 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 потолку 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.

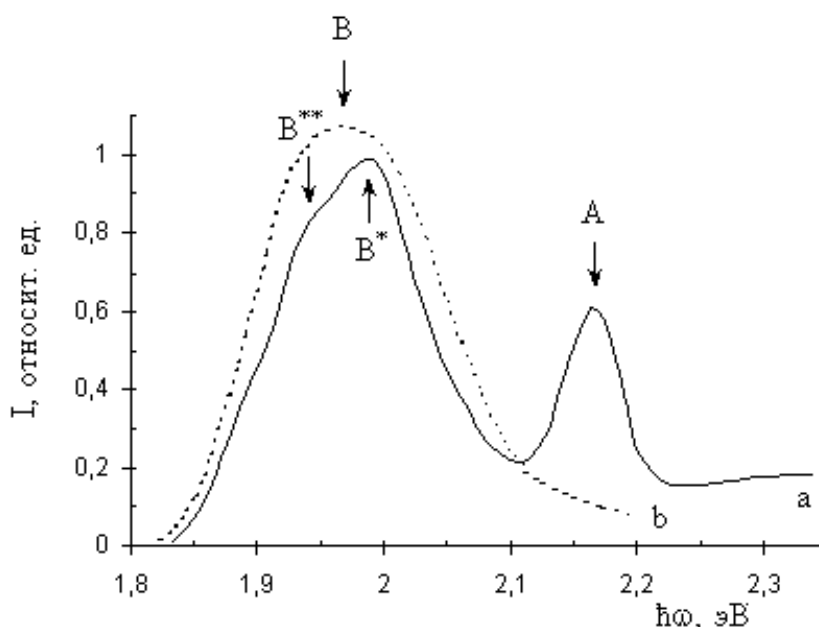


Рис. 2.44. Спектральная зависимость фотолуминесценции кристаллов $\text{Cd}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{Te}$ нелегированных (a) и легированных Cu (b).

2.9. Выводы по главе 2

1. Анализ дифрактограмм позволил установить, что соединения CdTe и MnTe формируют непрерывный ряд твердых растворов $Cd_{1-x}Mn_xTe$ на базе кубической решетки теллурида кадмия и обладают монофазной структурой. Постоянная решетки уменьшается от 6,48 Å для CdTe до 6,40 Å для $Cd_{0,5}Mn_{0,5}Te$.
2. Измерения микротвердости показали, что 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.
3. Исследование магнитных свойств $Cd_{1-x}Mn_xTe$ в интервале температур 1,79 - 400 К позволило определить концентрацию Mn в исследованных кристаллах. Показано, что рост содержания марганца в исходном расплаве приводит к увеличению различия состава, определенного экспериментально, что указывает на перераспределение марганца вдоль слитка при выращивании и коэффициент сегрегации составляет $\sim 0,8$.
4. Характер зависимости магнитной восприимчивости χ (Т) подтверждает, что твердые растворы $Cd_{1-x}Mn_xTe$ относятся к антиферромагнетикам. В области низких температур ($1,79 < T \leq 45$ 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.
5. Спектральная зависимость фотопроводимости кристаллов $Cd_{1-x}Mn_xTe$ ($x=0,3; 0,43; 0,5$), снятая при $T=293$ К позволила сделать вывод о наличии примесных уровней, локализованных у потолка валентной зоны: 0,13 эВ для $x=0,3$; $x=0,43$ – 0,1 эВ; $x=0,5$ – 0,26 эВ и 0,15 эВ. Эти уровни связаны с присутствием избыточного Cd. Из наклона зависимости времени жизни неравновесных носителей заряда от состава кристалла, в области высоких температур, было определено положение уровней рекомбинации в запрещенной зоне, а именно: для состава с $x=0,05$ – 0,36 эВ, $x=0,3$ – 0,24 эВ; $x=0,5$ – 0,2 эВ.
6. Изучение спектров поглощения показало, что при низких температурах в длинноволновой области наблюдается максимум, указывающий на наличие свободных экситонов. Смещение края фундаментального поглощения с ростом температуры в сторону меньших энергий показывает, что температурный коэффициент изменения ширины запрещенной зоны растет от $-2,8 \cdot 10^{-4}$ эВ/К для $x = 0,01$ до $-6,04 \cdot 10^{-4}$ эВ/К для $x = 0,5$.

7. Анализ спектров отражения кристаллов $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$, изученных при температурах 78 К и 293 К показал, что:
- во всем интервале составов от $x=0,01$ до $x=0,5$ для $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ сохраняются основные закономерности спектров отражения, характерные для кристаллов CdTe ;
 - увеличение концентрации марганца до $x=0,5$ приводит к линейному уменьшению расщепления Δ_0 валентной зоны в т. Г зоны Бриллюэна от 1,06 эВ ($x=0$) до 0,42 эВ. Расщепление Δ_1 в т. L уменьшается от 0,6 эВ ($x=0$) до 0,42 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;
 - вид оптических функций $\varepsilon_1(\hbar\omega)$ и $\varepsilon_2(\hbar\omega)$, рассчитанных из зависимости $R(\hbar\omega)$, дает информацию о спин-орбитальном расщеплении валентной зоны в т. G - $\Delta_G = 0,92$ эВ и т. X - $\Delta_X = 0,32$ эВ;
8. Исследования влияния отжига кристаллов $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ в парах Cd показали, что:
- отжиг в парах кадмия меняет тип проводимости с p-типа на n-тип;
 - сопротивление образцов уменьшается на 3-4 порядка;
 - значение энергии активации составляет 0,37 эВ для образцов, отожженных при 600°C и 0,15 эВ – при 650°C ;
 - в образцах, отожженных при 650°C более значительно рассеяние на ионах примеси, а с ростом температуры – на тепловых колебаниях решетки.
9. Изучение влияния отжига в атмосфере теллура на свойства кристаллов $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ выявило, что:
- увеличение температуры отжига приводит к увеличению концентрации дырок почти от $7,2 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-3}$ при 600°C до $2,9 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$ при 650°C , а энергия активации составила 0,18 эВ;
 - в области температур до 130 К на носители заряда влияют как рассеяния на тепловых колебаниях решетки, так и рассеяние на ионах примеси, а при увеличении температуры преобладает рассеяние на тепловых колебаниях решетки.
10. Исследование кристаллов $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$, легированных медью показало, что:

- тип проводимости кристаллов не меняется, но происходит уменьшение концентрации дырок от $\sim 5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ до $1,9 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-3}$ ($x=0,5$) и $3,7 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$ ($x=0,13$);
- энергия активации для образцов состава с $x=0,5$ равна 0,35 эВ, с $x=0,13$ – 0,18 эВ, связанных с вакансиями Cd;
- в образце состава с $x=0,13$ подвижность с ростом температуры несколько уменьшается с коэффициентом $\nu=-1$, что указывает на переход к рассеянию на тепловых колебаниях решетки;
- легирование медью увеличивает фоточувствительность образцов, после легирования медью появляются уровни, уменьшающие время жизни экситонов;
- положение максимумов спектральной зависимости фотолюминесценции образцов состава с $x=0,13$ смещается в область более высоких энергий, а в образцах состава с $x=0,5$ легирование медью приводит к изменению характера зависимости, а именно в сравнении с нелегированными образцами кривая спектральной зависимости фотолюминесценции имеет только один ярко выраженный максимум.

3. ИССЛЕДОВАНИЕ ТОНКИХ СЛОЕВ $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$

3.1. Методика получения слоев $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$, их состав и структура

По сравнению с объемными кристаллами слои позволяют снизить стоимость приборов, сократить продолжительность операций их создания, создать ряд принципиально новых приборов. Получение слоев с требуемыми электрофизическими свойствами сильно зависит от метода получения, а также температур подложки и источника. Выбор метода должен позволить получать пленки в максимально чистых условиях, контролируемо вводить необходимые примеси. Большое внимание уделяется подложке, т.к. природа подложки, ее чистота, степень совершенства должны обеспечивать рост монокристаллических пленок.

Использовались два метода получения слоев $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$: квазизамкнутого объема (принципиальная схема установки представлена на Рисунке 3.1) и так называемый «метод ракушки» (Рисунок 3.2).

Осаждение слоев осуществлялось в реакторе, устройство которого соответствует специфическим условиям. Камеры реактора расположены в вакуумной установке ВУП-4, которая обеспечивает при осаждении слоев разряжение порядка 10^{-5} мм рт. ст.

На Рисунке 3.1 представлена камера реактора. Камера состоит из графитовых блоков: держатель (1) и испаритель (2). Внутри блока расположен кварцевый стакан (3), на котором располагается подложка (4). Его высота 12-15 мм, диаметр – 16-20 мм. Вследствие теплопроводности графита, стенки стакана нагреваются вертикально, с потерями 20-30⁰ С. Стакан выступает на 0,3 – 0,4 мм выше графита, что позволяет обеспечить хорошую термоизоляцию подложки испарителя и управлять температурой конденсации в широком диапазоне. Для лучшей герметизации края стакана шлифуются. Испаряемый материал (6) равномерно раскладывается на дне стакана. В качестве подложки использовались стекло, слюда или слои n-CdTe и CdS. Нагревание испарителя и подложки обеспечивается вольфрамовой нитью, которая питается от источника постоянного тока. Температура определяется с помощью платино-платинородиевой термпары. Конструкция камеры позволяет осуществлять контролируемый градиент температур от 450 до 20⁰С и нагревать блоки до 1000⁰С.

В методе «ракушка» ячейка – испаритель (Рисунок 3.2.), в который вводится тройной состав для испарения, представляет собой цилиндр, изготовленный из тантала [84]. Стенки цилиндра свернуты в спираль (1), с отверстием, сквозь которое происходит

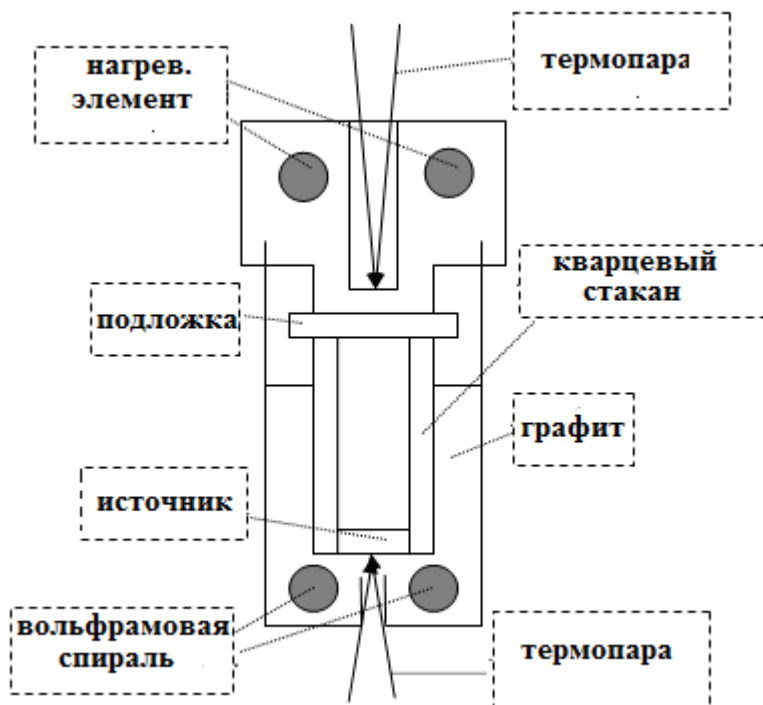


Рис. 3.1. Схема установки для получения слоев методом квазизамкнутого объема.

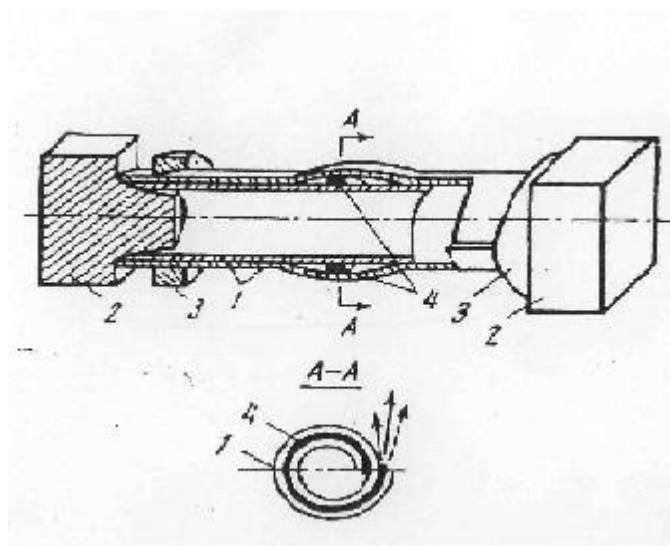


Рис. 3.2. Камера – испаритель для получения тонких слоев.

испарение (4) и размеры которого могут регулироваться с помощью мобильных колечек, установленных на концах цилиндра (3).

Таким образом, форма ячейки повторяет форму ракушки. На концах цилиндр закрывается двумя пробками (2), которые одновременно являются и электродами для внешнего напряжения. После введения материала в ячейку – испаритель, эти пробки достаточно плотно закрывают основание цилиндра, что позволяет при нагревании ячейки создавать только один поток пара вещества.

Длина цилиндра – 50 мм, толщина листов – 0,1 мм, отверстие каналов – 0,5 – 1 мм. Площадь поперечного сечения цилиндра намного меньше, чем площадь его поверхности, для того чтобы при постоянной температуре испарителя постоянные молярно – кинетических характеристик не зависели от массы материала и от времени осаждения.

Расстояние между источником и подложкой выбирается в зависимости от свойств материала. Конструкция испарителя дает возможность формировать на поверхности испарения пространство, в котором давление паров приблизительно равно P_s , что не позволяет составу диссоциировать на компоненты.

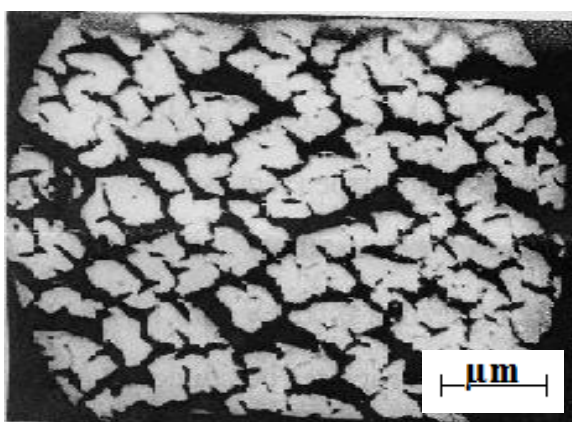
Испаритель соединяется с источником электрического тока и таким образом регулируется его температура. Скорость осаждения слоев составляет $v \sim 700 \text{ \AA}/\text{с}$.

При расстоянии источник-подложка 50 мм и давлении в вакуумной камере $p = 5 \cdot 10^{-5}$ мм рт.ст. температура источника составляла $T = 1000^\circ\text{C}$ и время испарения $t = 20$ мин. В качестве подложки использовались: стекло, слюда и ситал. Температура подложки варьировалась от 527°C до 567°C .

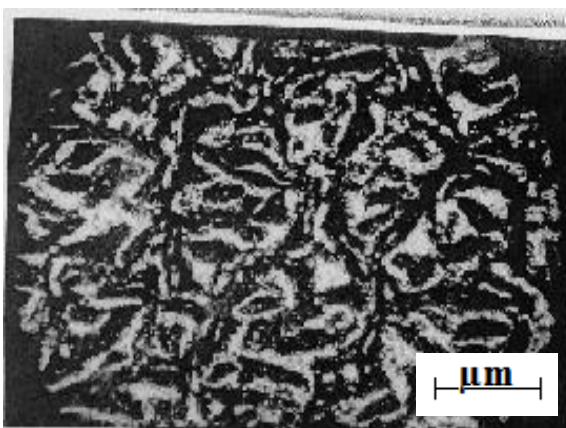
С помощью металлографического микроскопа была исследована морфология поверхности полученных слоев, фотографии которых представлены на Рисунках 3.3 и 3.4. Большинство слоев являются поликристаллическими с едва заметной грануляцией. При увеличении температуры испарителя размеры гранул увеличиваются. Гранулы слоев, осажденных на слюде, представляют собой кристаллы в форме единичных треугольников разной величины, что указывает на рост слоев в кристаллографическом направлении [111].



1

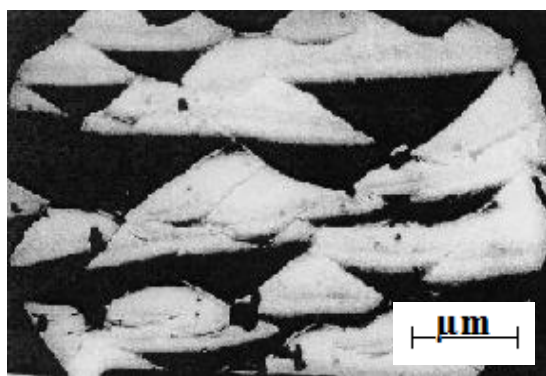


2

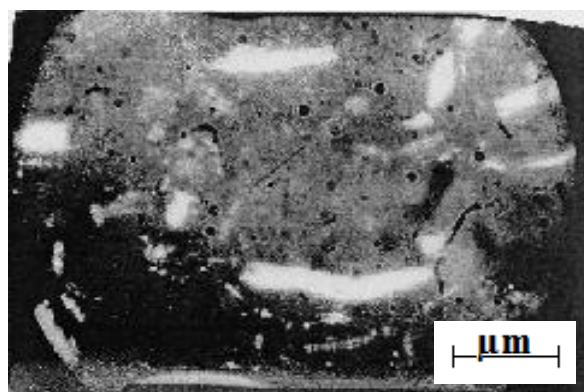


3

Рис. 3.3. Морфология поверхности слоев $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$, полученных на стекле при разных температурах подложки: 1 – 567 °С; 2 – 554 °С; 3 – 546 °С.



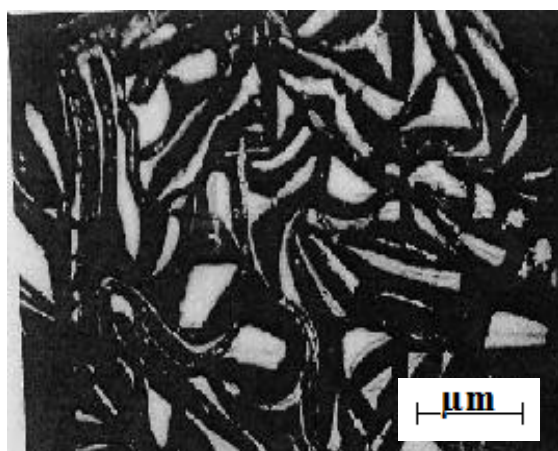
1



2



3



4

Рис. 3.4. Морфология поверхности слоев $Cd_{1-x}Mn_xTe$, полученных на слюде при разных температурах подложки: 1 – 567 °C ; 2 – 546 °C ; 3 – 538 °C ; 4 – 527 °C .

Были исследованы слои толщиной порядка 8 – 20 мкм. Параметры изученных слоев представлены в Таблице 3.1. Из таблицы видно, что одновременно с уменьшением температуры подложки, сопротивление слоев R увеличивается на целый порядок. Освещение (10 000 лк) приводит к уменьшению сопротивления на 3 порядка, причем это наблюдается для образцов, полученных при более высокой температуре подложки.

Таблица 3.1. Параметры слоев $Cd_{1-x}Mn_xTe$

№, п/п	$T_{подл}, ^\circ C$	Состав, x	$E_g, эВ (300 К)$	R, Ом	$R_{ф}, Ом$
1	567	0,09	1,62	$1 \cdot 10^9$	$1,2 \cdot 10^6$
2	554	0,15	1,71	$2 \cdot 10^9$	$2 \cdot 10^6$
3	546	0,18	1,75	$5,6 \cdot 10^9$	$1,2 \cdot 10^7$
4	538	0,21	1,77	$1,3 \cdot 10^{10}$	$3,1 \cdot 10^7$
5	527	0,23	1,81	$1,7 \cdot 10^{10}$	$1,4 \cdot 10^8$

1.2. Оптические свойства слоев $Cd_{1-x}Mn_xTe$

Для анализа состава слоев, полученных методом ракушки в области длин волн 700 нм – 1200 нм при температуре 300 К были изучены спектры пропускания, которые представлены на Рисунках 3.5 и 3.6.

Для измерений использовался источник света, которым служила лампа Si100, включенная в сеть переменного тока. Освещение образцов осуществлялось с помощью монохроматора MDR 23. В качестве детектора служил фотоумножитель ФЭУ 100.

Полученные результаты указывают на то, что тонкие слои $Cd_{1-x}Mn_xTe$ поглощают кванты света видимой и инфракрасной области спектра. Наклон характеристик хорошо прослеживается, следовательно, состав слоев достаточно однородный. Экстраполируя характеристики пропускания в область малых длин волн, определили энергию запрещенной зоны, которая составляет для различных образцов ~ 1,62 – 1,77 эВ, что намного меньше ширины запрещенной зоны материала источника (для $Cd_{0,5}Mn_{0,5}Te$ ширина запрещенной зоны при 300 К составляет 2,25 эВ). Сравнивая полученные значения ширины запрещенной зоны с [84], можно сделать вывод, что полученные слои $Cd_{1-x}Mn_xTe$ соответствуют $0,09 \leq x \leq 0,21$.

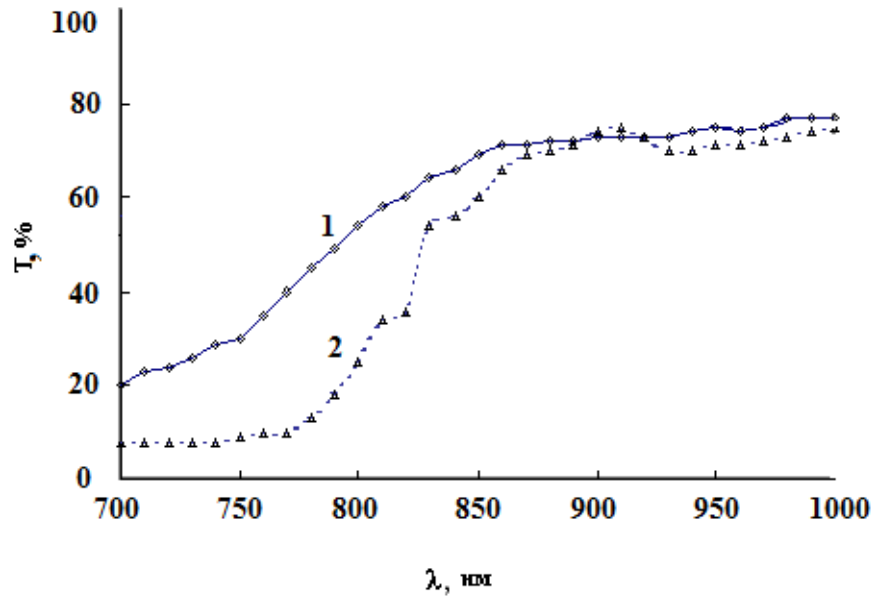


Рис. 3.5. Спектры пропускания слоев $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$, осажденных на селените, снятые при $T = 300 \text{ K}$ (1 – температура подложки 538°C , 2 – 567°C).

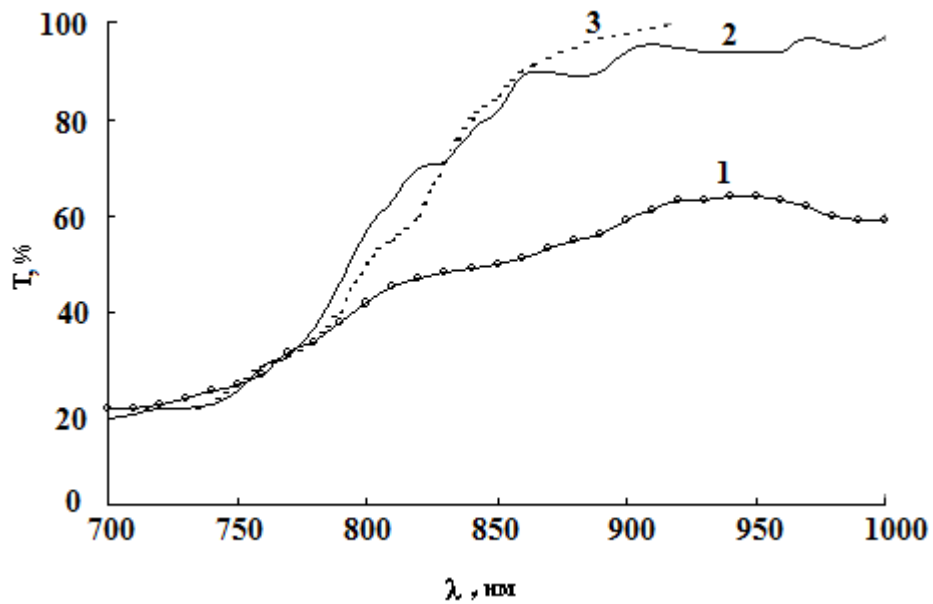


Рис. 3.6. Спектры пропускания слоев $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$, осажденных на стекло, снятые при температуре $T = 300 \text{ K}$ (1- температура подложки 527°C , 2 – 546°C , 3 – 554°C).

На Рисунке 3.7 представлены спектры поглощения двух слоев $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$, выращенных методом квазизамкнутого объема на слюде при температуре источника 610°C (кривая 1, а и б) и 660°C (кривая 2, а и б). Из них аппроксимацией была определена оптическая ширина запрещенной зоны E_0 при температуре 80 К и 293 К (кривые а и б соответственно). При температурах подложки от 610°C до 630°C получены слои, соответствующие по составу CdTe , поскольку край зоны фундаментального поглощения для этих слоев соответствует ширине запрещенной зоны CdTe . При температурах роста слоев до $T \leq 630^\circ\text{C}$, марганец внедряется в решетку CdTe в качестве примеси. Можно отметить, что в очень маленьких концентрациях Mn ликвидирует собственные дефекты подрешетки металлов. При температурах подложки много большей 630°C , получаются слои из твердых растворов $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$, так при температурах подложки от 610°C до 660°C , состав раствора колеблется от $x = 0$ до $x = 0,012$.

На Рисунке 3.8 представлена зависимость оптической ширины запрещенной зоны от температуры подложки. Эта зависимость определялась при температурах 80 К и 293 К. Из графиков видно, что именно при температурах подложки, больших чем 623°C , ширина запрещенной зоны растет.

На Рисунке 3.9 представлены спектры фотолюминесценции слоев $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$, выращенных методом квазизамкнутого объема при разных температурах подложки. Как видно из графика спектры люминесценции состоят из широких полос, локализованных при энергиях 1,44 эВ, 1,46 эВ и 1,54 эВ, при температурах подложки соответственно 610°C , 630°C и 660°C . Эти спектры существенно отличаются от аналогичных спектров поликристаллических слоев CdTe [85], полученных из монокристаллического источника CdTe , в которых преобладают экситонная люминесценция с максимумом при $\hbar\omega = 1,580$ эВ и примесная зона с максимумом при 1,44 эВ. При увеличении содержания Mn в слоях $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ ($0 \leq x \leq 0,012$), полоса примесной люминесценции расщепляется на 2 компоненты (Рисунок 3.9, кривая 3) с максимумами при 1,59 эВ и 1,54 эВ. Отсутствие линии экситонной люминесценции в данных слоях $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ указывает на то, что вблизи абсолютного минимума $s -$ зоны создается донорный уровень, который экранирует связи электрон – дырка. О присутствии этих примесных уровней свидетельствует и увеличение приблизительно на три порядка электропроводимости этих слоев по сравнению со слоями CdTe .

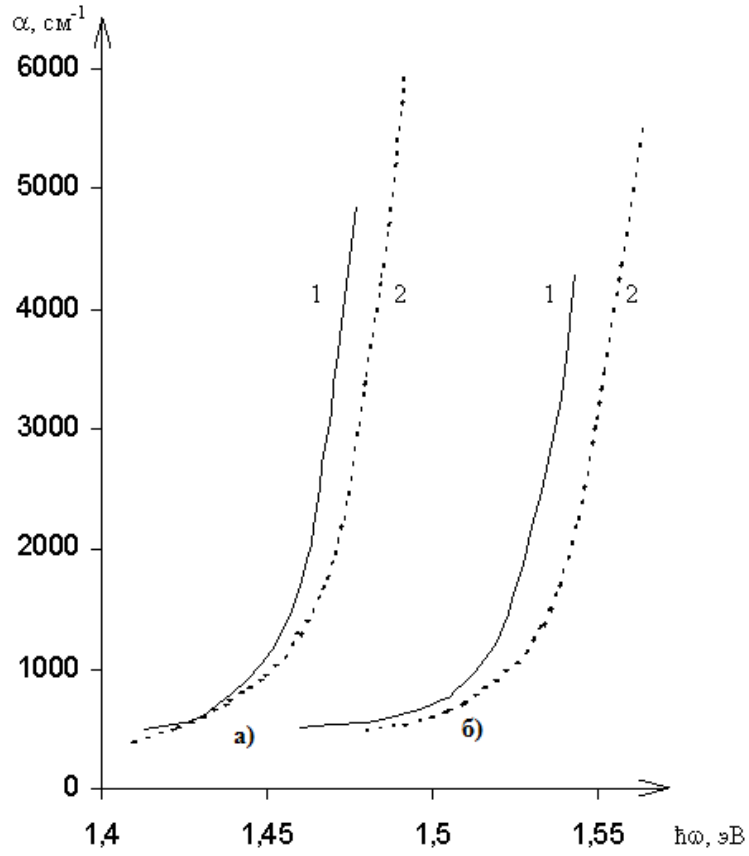


Рис. 3.7. Спектральная зависимость коэффициента поглощения слоев $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x$ (выращенных при температурах подложки 610°C (1) и 660°C (2)) при температурах 293 K (а) и 80 K (б).

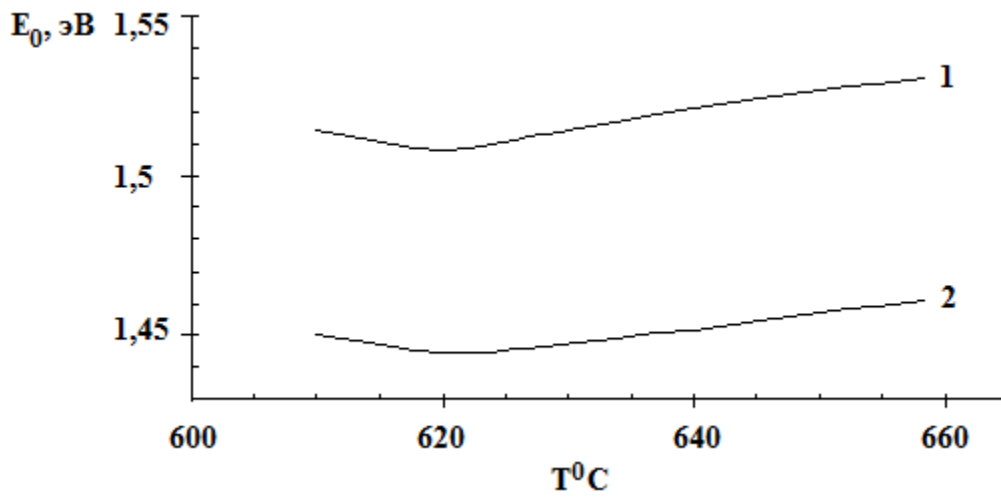


Рис. 3.8. Зависимость оптической ширины запрещенной зоны от температуры роста слоев $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ (1 – 80 K , 2 – 293 K).

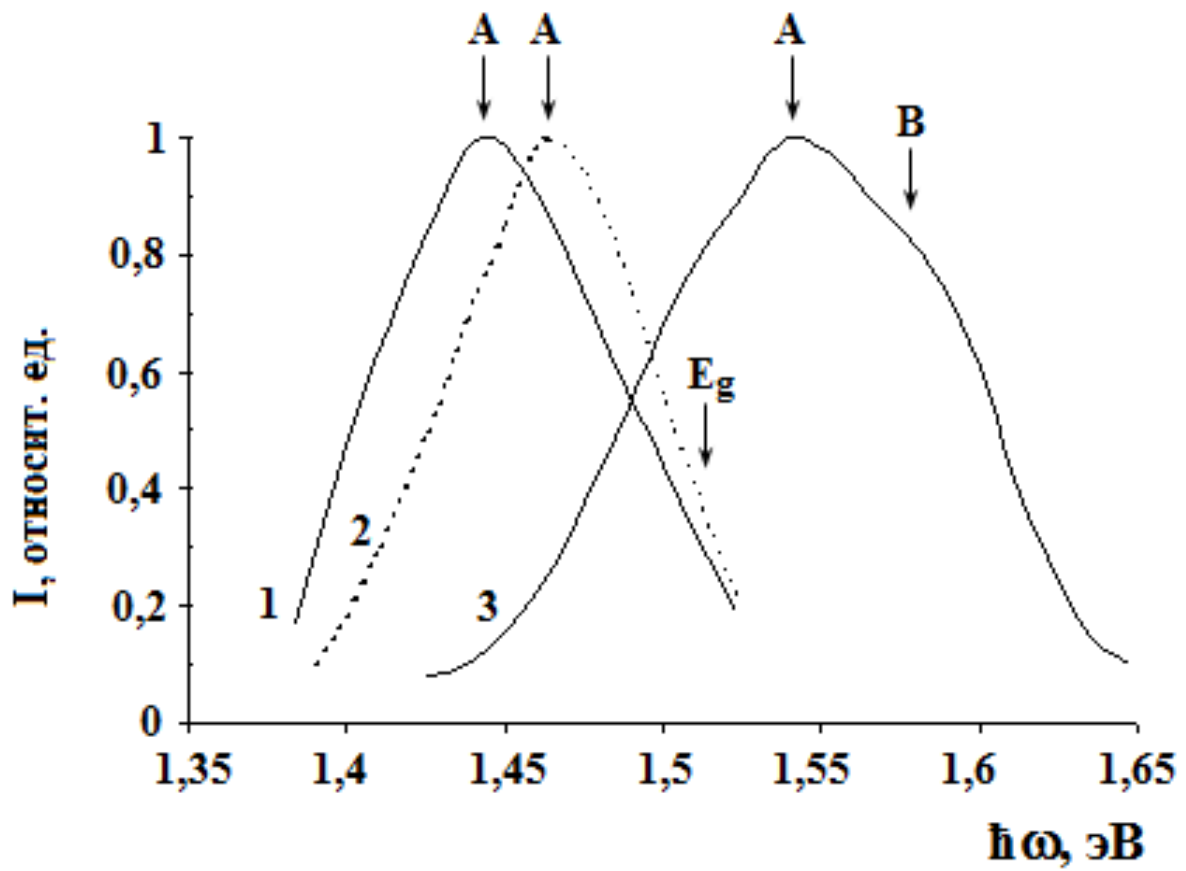


Рис. 3.9. Спектральная зависимость фотолюминесценции тонких слоев $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$, выращенных при температурах подложки 1 – 610°C, 2 – 630°C, 3 – 660°C.

На Рисунке 3.10 представлена спектральная зависимость фотопроводимости тонких слоев $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$, выращенных методом квазизамкнутого объема на поверхности слюды при температурах подложки $610^\circ\text{C} \leq T \leq 660^\circ\text{C}$. Спектральные зависимости исследованы при двух температурах 80 К и 293 К и ясно прослеживается зависимость ширины запрещенной зоны от температуры роста. Ширина запрещенной зоны этих слоев, определенная по критерию Мосса, меняется от 1,39 эВ для слоев, выращенных при температуре 630°C до 1,44 эВ для температуры подложки 660°C . Разность роста ширины запрещенной зоны с изменением температуры подложки равна $1,7 \cdot 10^{-3}$ эВ/К. Этот коэффициент слабо возрастает одновременно со скоростью охлаждения образца, достигая при температуре 80 К значения $2 \cdot 10^{-3}$ эВ/К. Другой вид роста может быть обусловлен уменьшением доли оптических фононов в формировании края фундаментальных зон тонких слоев $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$.

Несмотря на то, что интервал температур роста тонких слоев достаточно узкий ($\Delta T \approx 30$ К), качество поверхностей пленок, оцененное по скорости рекомбинации, является различным.

Форма спектральной зависимости фотопроводимости S_{FC} тонких слоев $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ в глубине зоны фундаментального поглощения для относительно толстых слоев ($d > 1/\alpha$, где α – коэффициент поглощения для соответствующей длины волны) описывается выражением:

$$S_{FC} \approx 1 + \frac{S L}{D(1 + \alpha L)}, \quad (3.1)$$

где $D = \frac{\mu k_0 T}{e}$ – коэффициент диффузии электронов в CdTe;

L – длина диффузии;

S – скорость рекомбинации на поверхности.

Из Рисунков 4.7 и 4.9 можем наметить зависимость

$$S_{FC} = f\left(\frac{1}{\alpha}\right), \quad (3.2)$$

из которой путем экстраполяции по отношению к $S_{FC} = 0$, определяем отношение D/S , которое уменьшается от $7 \cdot 10^{-4}$ см до $2 \cdot 10^{-4}$ см для слоев, выращенных при температурах подложки $\sim 630^\circ\text{C}$ и 660°C , соответственно.

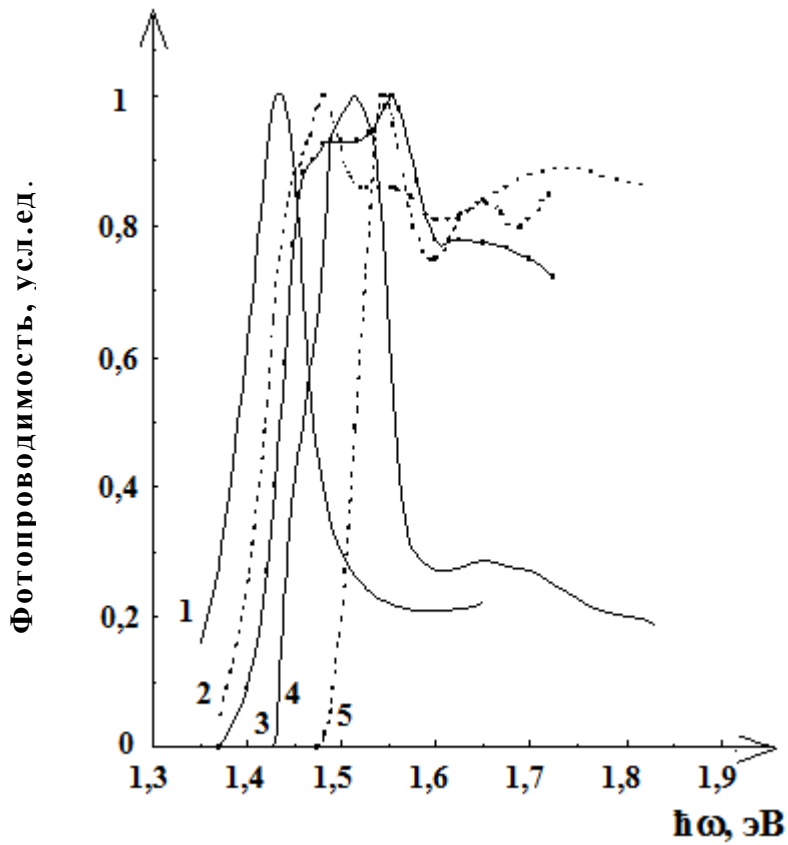


Рис.3.10. Спектральная зависимость фотопроводимости слоев $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ при температурах 1, 2, 3 – 293 К и 4, 5 – 80 К.

3.3. Выводы по главе 3

1. Выращивание слоев $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ проводилось двумя методами:
 - метод квазизамкнутого объема, в котором слои $\text{Cd}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{Te}$ выращивались при температурах подложки $610^{\circ}\text{C} \leq T \leq 660^{\circ}\text{C}$;
 - «метод ракушки», в котором температура источника составляла 1000°C , а подложек варьировалась в пределах $527^{\circ}\text{C} \leq T \leq 567^{\circ}\text{C}$.
2. При использовании «метода ракушки» и источника состава $x=0,5$, исходя из спектров пропускания, получены слои с $x=0,23$. Большинство слоев имеют поликристаллическую

структуру. Уменьшение температуры подложки приводит к увеличению сопротивления слоев (от $1 \cdot 10^9$ Ом при 567°C до $1,7 \cdot 10^{10}$ Ом при 527°C). Освещение этих же слоев (10 000 лк) приводит к уменьшению сопротивления в среднем на три порядка.

3. При использовании метода квазизамкнутого объема, исходя из спектров поглощения слоев $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ показано, что при температурах подложки от 610°C до 630°C получены слои состава близкого к CdTe . При $T_{\text{под}} > 630^\circ\text{C}$ состав колеблется от $x=0$ до $x=0,012$.
2. Спектральная зависимость фотопроводимости, снятая при 293 K , показывает, что при увеличении температуры подложки увеличивается содержание Mn в полученных слоях и ширина запрещенной зоны увеличивается (от $1,39\text{ эВ}$ при $T_{\text{под}}=630^\circ\text{C}$ до $1,44\text{ эВ}$ при $T_{\text{под}}=660^\circ\text{C}$) с коэффициентом $1,7 \cdot 10^{-3}\text{ эВ/К}$.

4. ГЕТЕРОПЕРЕХОДЫ НА ОСНОВЕ $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$.

Составы CdTe – MnTe принадлежат классу материалов называемых «магнитными разбавленными полупроводниками». В области концентраций $0 \leq x \leq 0,5$ они формируют твердые растворы $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ с кристаллической структурой типа сфалерита, ширина запрещенной зоны которых монотонно возрастает от 1,54 эВ для CdTe до 2,25 для состава $\text{Cd}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{Te}$. Эти значения запрещенной зоны позволяют использовать соответствующие растворы для изготовления на их базе структур для солнечной энергетики.

В данной работе было уделено большое внимание разработке методики осаждения тонких слоев для получения гетеропереходов (ГП) с допустимыми электрофизическими свойствами для изготовления солнечных элементов с высоким КПД.

4.1. Методика изготовления гетеропереходов.

Для получения ГП использовались два метода: метод испарения «flash» (дискретный) в вакууме и метод квазизамкнутого объема.

В «flash» методе мелкий порошок $\text{Cd}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{Te}$, который должен испаряться, впрыскивается в систему в виде маленьких гранул. Для этого кристаллы $\text{Cd}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{Te}$ измельчались и сеялись через сито с ячейками размером 100x100 мкм. Температура испарителя, при которой выпадают эти гранулы, устанавливается таким образом, что компоненты очень быстро испаряются. Благодаря этому, при стабильном впрыскивании гранул в испаритель полученные пары имеют практически тот же состав, что и материал источника. Если наряду с этим температура подложки поддерживается достаточно низкой, во избежание испарения легколетучих компонентов, то осаждаемая пленка имеет тот же состав, что и материал источника.

Принципиальная схема установки для получения тонких слоев методом дискретного испарения представлена на Рисунке 4.1. Подложка и испаритель монтированы в кварцевой трубке (1) диаметра 30 мм с целью стабильности термодинамических параметров во время процесса. В качестве нагревателя подложки используется графитовый блок с вольфрамовой спиралью (2). Испаритель (3) изготовлен из тантала.

Измельченные кристаллы $\text{Cd}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{Te}$, с размером гранул в интервале 50 – 100 мкм, помещались в бункер(4). От генератора на электромагнит бункера прикладывались импульсы, электромагнит действовал на иглу, которая открывает отверстие, через которое, посредством кварцевого желоба (5), гранулы достигали испарителя. Высота подъема иглы отрегулирована так, чтобы через отверстие прошли только несколько гранул. Частота подачи материала выбирается таким образом, чтобы до следующей

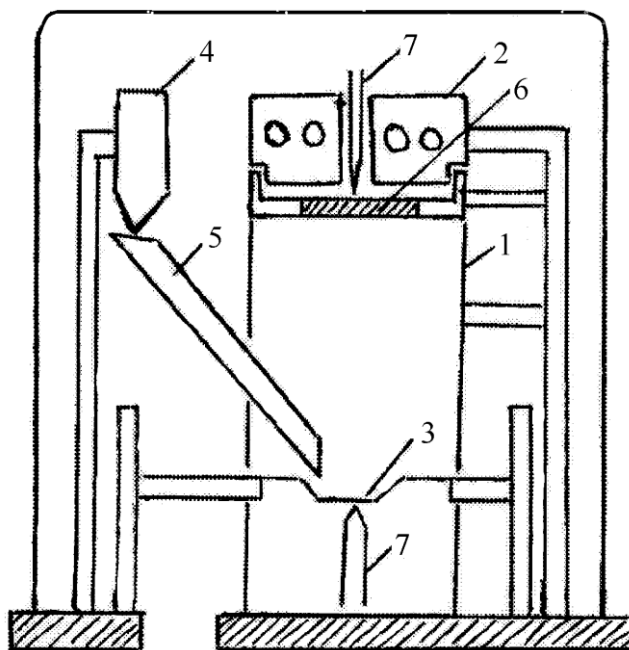


Рис. 4.1. Устройство для получения тонких слоев методом дискретного испарения.

1 – кварцевая трубка, 2 – вольфрамовая спираль, 3 – испаритель,
4 – бункер, 5 – кварцевый желоб, 6 – подложка, термопара.

порции гранул предыдущая полностью испарилась. Расстояние между испарителем и подложкой ~ 5 см выбирается так, чтобы испаритель, нагретый до максимальной температуры, не влиял существенно на температуру подложки (6) и чтобы толщина осаждаемого слоя была одинаковой по всей поверхности. Испаритель нагревался до температуры 1000°C, температура подложки варьировалась в интервале 300 – 350°C и контролировалась посредством термопары (7).

Осаждением тонких слоев $\text{Cd}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{Te}$ ($d \sim 1,6 - 2,1$ мкм) на свежие сколы монокристаллов nCdTe ($n \sim 10^{16} \text{ см}^{-3}$) были изготовлены ГП $\text{nCdTe} - \text{pCd}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{Te}$. В качестве

омических контактов использовались In, вжигаемый в монокристаллы nCdTe при 320 – 350⁰C и напыленный в вакууме Ni для слоев Cd_{0,5}Mn_{0,5}Te.

Для изготовления ГП CdS-Cd_{1-x}Mn_xTe использовался метод квазизамкнутого объема, описанный в параграфе 3.1.1. Гетероструктуры получены таким образом, что диаметр верхнего слоя на 1-2 мм меньше, чем нижний. Последовательным осаждением тонких слоев CdS и Cd_{1-x}Mn_xTe на стеклянные пластины (2x2 см²), покрытые тонким слоем SnO₂ (0,2 – 0,3 мкм) с удельным сопротивлением ~ 10⁻³ Ом·см, подвижностью ~ 30 см²/В·с и прозрачностью ~ 80% в области длин волн 0,4 – 1,0 мкм были изготовлены ГП CdS- Cd_{1-x}Mn_xTe.

В качестве источника использовались порошок CdS марки «для полупроводников» и кристаллы Cd_{0,6}Mn_{0,4}Te. Для обеспечения оптимальных технологических условий температура испарителя менялась в пределах 620-680⁰C, а температура подложки – 340-390⁰C. Слои CdS имели толщину 0,7 – 1,6 мкм, а слои Cd_{0,6}Mn_{0,4}Te – 3,6-6,2 мкм. В качестве омических контактов использовались слои SnO₂ на CdS и Ni, напыленный в вакууме на Cd_{0,6}Mn_{0,4}Te. На Рисунке 4.2 представлена микрофотография скола, перпендикулярного границе раздела ГП CdS-Cd_{1-x}Mn_xTe. Видно, что граница раздела между материалами резкая, что свидетельствует о малой взаимодиффузии материалов-компонент.

Полученные ГП CdS-Cd_{1-x}Mn_xTe имеют низкие фотоэлектрические параметры: при 300 К и освещении 100 мВт/см² ток короткого замыкания I_{кз}~7,8 мА/см², напряжение холостого хода U_{хх}=0,4-0,5 В. Для увеличения фотоэлектрических параметров структуры подвергались термическому отжигу в присутствии CdCl₂. Полученные ГП CdS-Cd_{1-x}Mn_xTe сначала обрабатывались в насыщенном растворе CdCl₂-2,5H₂O в течение 30÷60 мин, затем отжигались на воздухе при температуре 390-420⁰C в течение 15÷60 мин. На Рисунке 4.3 представлены микрофотографии слоев Cd_{1-x}Mn_xTe до (Рис. 4.3а) и после (Рис. 4.3б) отжига. Как видно из рисунков отжиг приводит к увеличению размера кристаллитов от 0,5 мкм до 1,5 мкм. Также увеличиваются и фотоэлектрические параметры (I_{кз}=24,2 мА/см², U_{хх}=0,715 В, FF=0,57).

4.2. Электрические свойства ГП CdTe-Cd_{1-x}Mn_xTe и CdS-Cd_{1-x}Mn_xTe.

Изучение электрических свойств ГП представляет большой интерес, т.к. знание зависимости тока через переход от приложенного внешнего напряжения и от температуры

окружающей среды, зависимости емкости от смещения и от частоты, позволяют предложить зонную диаграмму ГП и определить физические процессы, происходящие в нем. Все это

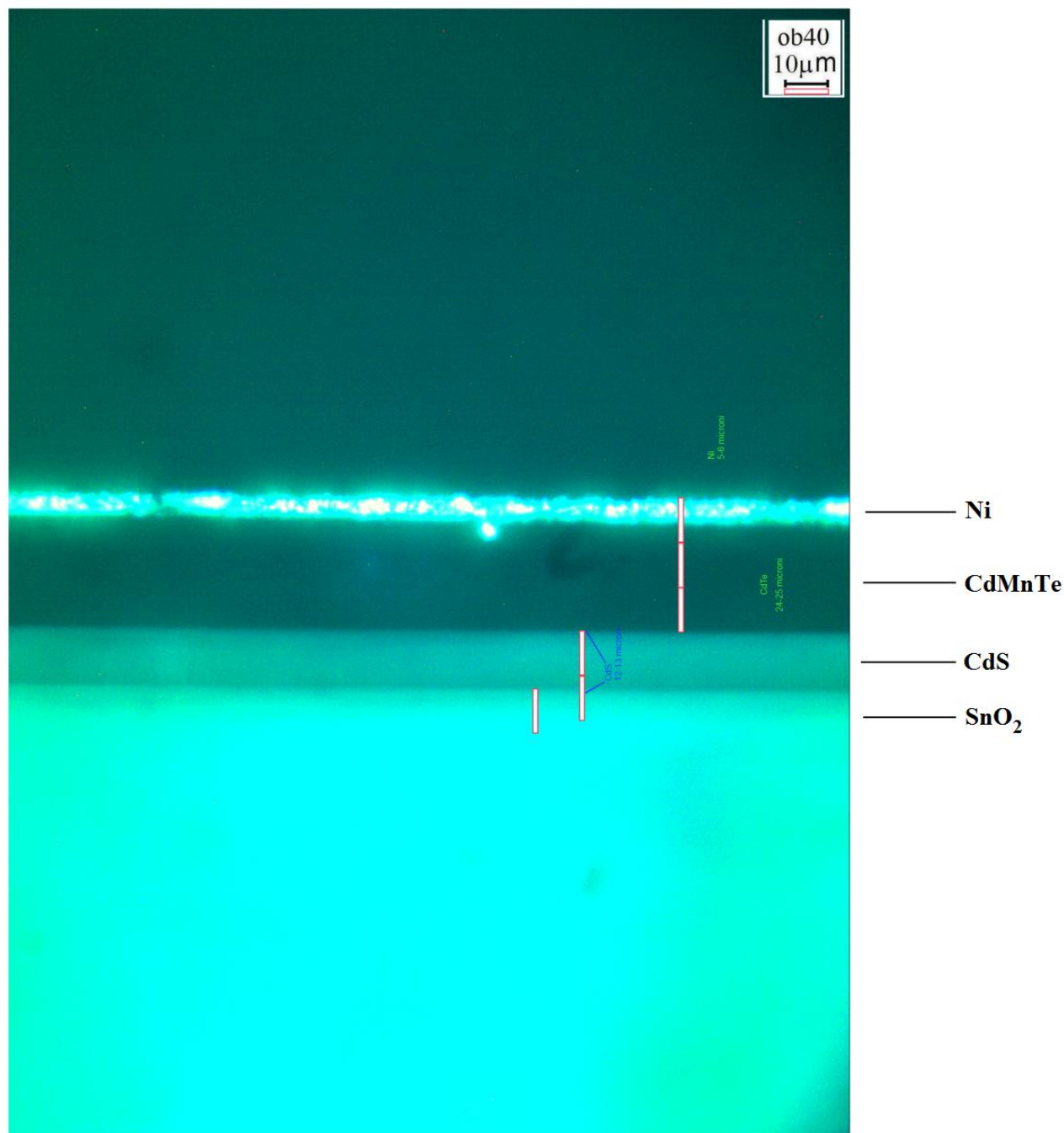


Рис. 4.2. Микрофотография скола, перпендикулярного границе раздела ГП CdS-Cd_{1-x}Mn_xTe.

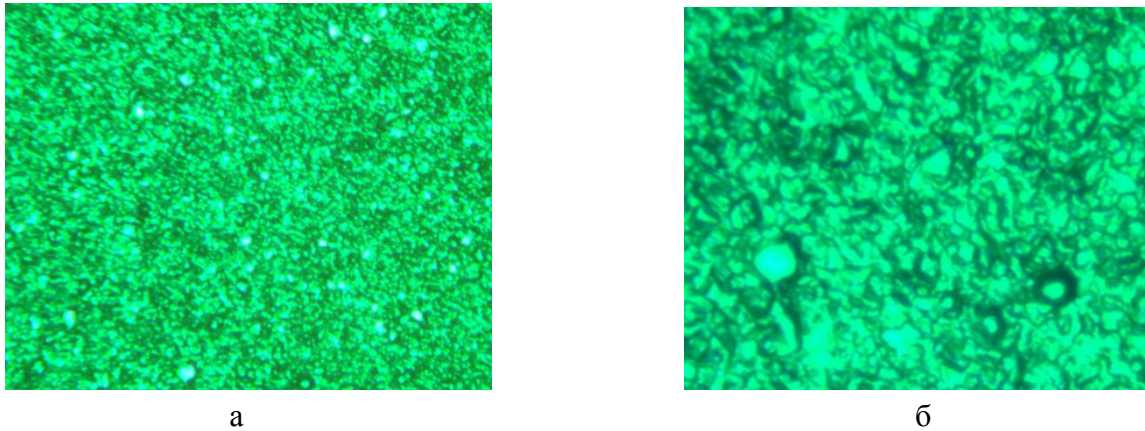


Рис. 4.3. Микрофотографии слоев $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ до (а) и после (б) отжига.

позволяет оценить пригодность ГП для изготовления различных приборов, в частности, возможность создания высокоэффективных солнечных элементов.

Измерение вольтамперных характеристик (ВАХ) ГП проводилось методом вольтметра-амперметра на постоянном токе. Ток через переход измерялся микроамперметром М95 с шунтом Р-4, класса точности 0,5, и миллиамперметром М95 с шунтом Р-5, класса точности 1,0, что позволяло измерить токи от 10^{-9} А до 10^{-2} А. Падение напряжения на образце измерялось при помощи цифрового вольтметра Щ4310, класса точности 0,15. Погрешность при измерении ВАХ определяется ошибкой приборов и составляет $1,5 \div 2,0\%$. Измерение ВАХ также осуществлялось с помощью компьютеризированного комплекса в составе мультиметра Ketley 4200CS.

Измерение ВАХ при различных температурах проводилось в термостате для $T_{\text{изм}} > 300\text{K}$ и в стеклянном криостате при $T_{\text{изм}} < 300\text{K}$. Питание печи и стабилизация температур осуществлялась от терморегулятора ВРТ-3. Температура контролировалась термопарой медь-константан и поддерживалась с точностью $\pm 0,5$ °С.

В интервале температур 293 К-383 К был измерен ряд зависимостей $I(U)$ для прямого и обратного токов (Рисунок 4.4). Как видно из рисунка зависимость имеет резко несимметричный характер. При 293 К и напряжении 1 В прямой ток превышает обратный в $10^2 - 10^3$ раз, а с увеличением температуры происходит увеличение значения тока на два порядка.

Диффузионный потенциал U_D , определенный экстраполяцией прямолинейных участков ВАХ к $I = 0$, при 293 К составляет 0,78 В и с ростом температуры уменьшается линейно. Температурная зависимость U_D представлена на Рисунке 4.4а и ее можно аппроксимировать выражением

$$U_D = U_0 - \alpha T, \quad (4.1)$$

где U_0 – диффузионный потенциал при 0 К,

α – температурный коэффициент изменения U_D .

Экспериментально определенное значение α равняется $(4,2 \div 6,3) \cdot 10^{-3}$ В/К для различных образцов и оказывается больше, чем температурный коэффициент изменения ширины запрещенной зоны материалов, образующих ГП. Это, вероятно, связано с уменьшением ширины запрещенной зоны и со смещением уровня Ферми в «п» и «р» областях к середине запрещенной зоны.

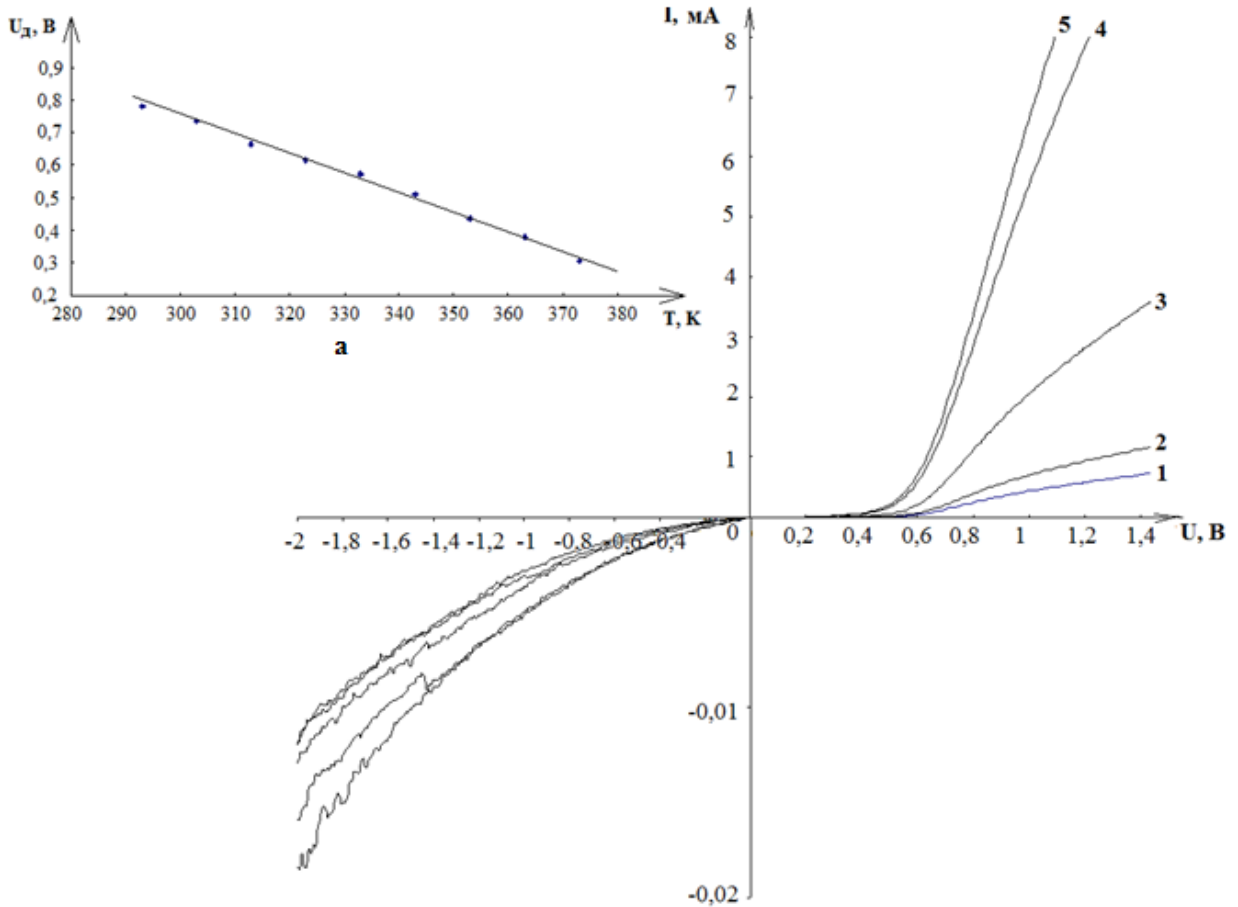
На вольт-амперных характеристиках, измеренных при прямом смещении, перестроенных в полулогарифмическом масштабе (Рисунок 4.5), до напряжений, равных высоте потенциального барьера, прослеживаются прямолинейные участки, что указывает на экспоненциальную зависимость прямого тока от напряжения. Эта зависимость может быть представлена выражением

$$I = I_s \left[\exp\left(\frac{eU}{AkT}\right) - 1 \right], \quad (4.2)$$

где I_s – ток насыщения; U – напряжение смещения; A – коэффициент идеальности; k – постоянная Больцмана; T – температура.

Экстраполяцией прямолинейных участков до пересечения с осью токов определен ток насыщения, который при 293 К составляет $3,5 \cdot 10^{-8}$ А и растет с увеличением температуры до $1 \cdot 10^{-7}$ А при 353 К. Определенные значения коэффициента идеальности изменяются с температурой от 3,4 до 1,56.

На Рисунке 4.6 изображена зависимость тока насыщения от температуры. Анализ зависимости позволяет сделать вывод, что она может быть описана выражением



. Рис. 4.4. Зависимость $I(U)$ ГП $CdS-Cd_{1-x}Mn_xTe$ при разных температурах (1 – 293 К, 2 – 303 К, 3 – 323 К, 4 – 343 К, 5 – 353 К); а - зависимость потенциала диффузии от температуры ГП $CdS-Cd_{1-x}Mn_xTe$.

$$I_s = I_{s0} \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right), \quad (4.3)$$

где E_a – энергия активации тока насыщения.

Т. о. анализ ВАХ при прямых смещениях и температурные зависимости тока насыщения свидетельствуют о том, что в ГП $CdS-Cd_{0,6}Mn_{0,4}Te$ реализуется термически активированный рекомбинационный механизм переноса заряда. Энергия активации, определяющая положение уровня, через который происходит рекомбинация, оказалась

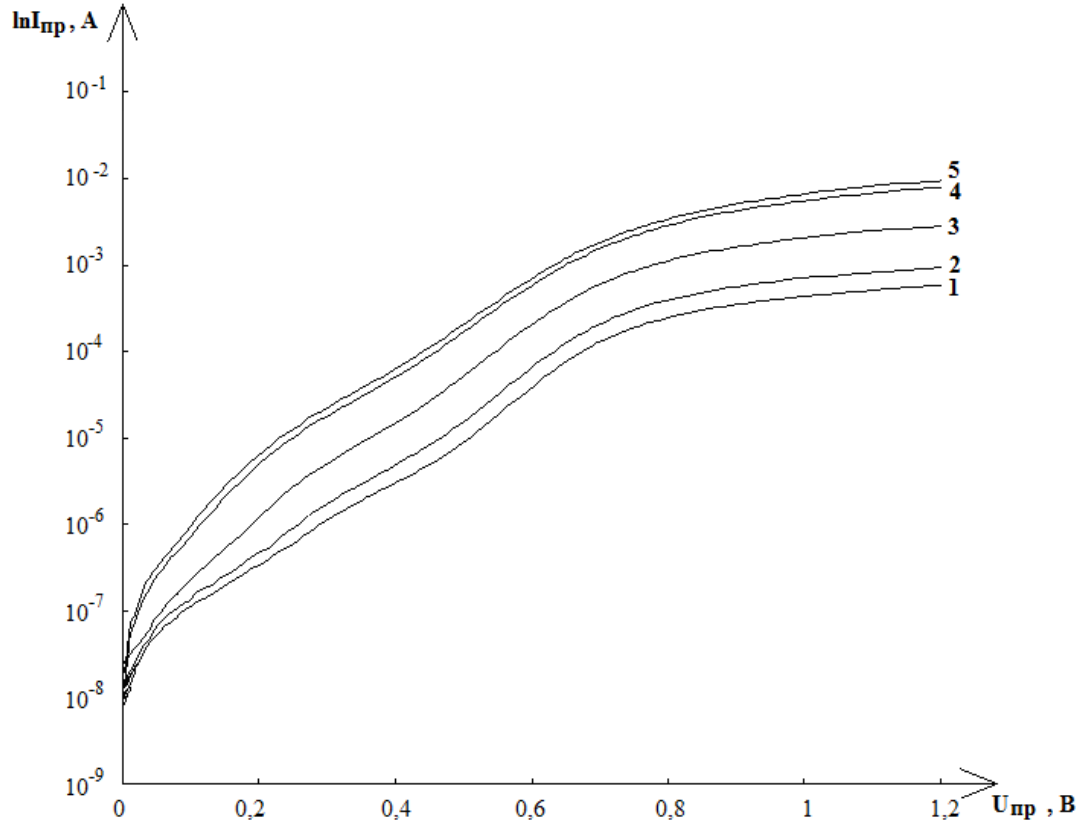


Рис. 4. 5. Зависимость прямого тока от напряжения ГП CdS-Cd_{1-x}Mn_xTe при различных температурах (1 – 293 К, 2 – 303 К, 3 – 323 К, 4 – 343 К, 5 – 353 К).

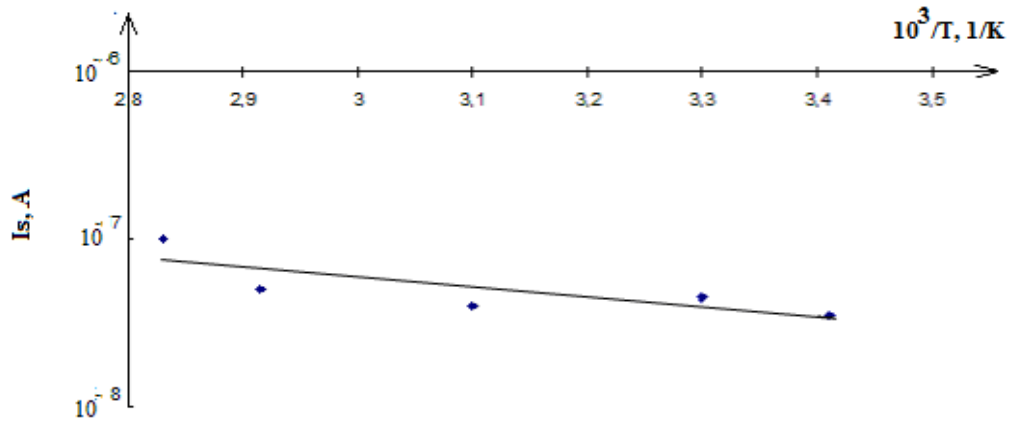


Рис. 4.6. Температурная зависимость тока насыщения в ГП CdS-Cd_{1-x}Mn_xTe.

равной $E_a=0,63$ эВ, а уровень связан с вакансиями Cd в комплексе с атомами примесей (центры А-типа) [88].

При обратных смещениях, на зависимости $\ln I_{обр}=f(\ln U_{обр})$ (Рисунок 4.7) наблюдается два прямолинейных участка, что указывает на степенную зависимость обратного тока от напряжения ($I \sim U^m$). До напряжений $0,4 \div 0,5$ В коэффициент $m=1$, что свидетельствует о преобладании токов утечки. При больших напряжениях $m=2 \div 3$. Из зависимости $\ln I_{обр}=f(1/T)$ (Рисунок 4.8) при $U=1$ В определена энергия активации, которая составила $0,61$ эВ. Это значение энергии хорошо согласуется с энергетическим расположением рекомбинационного уровня, определенным из анализа прямых ветвей ВАХ. Следовательно, в формировании

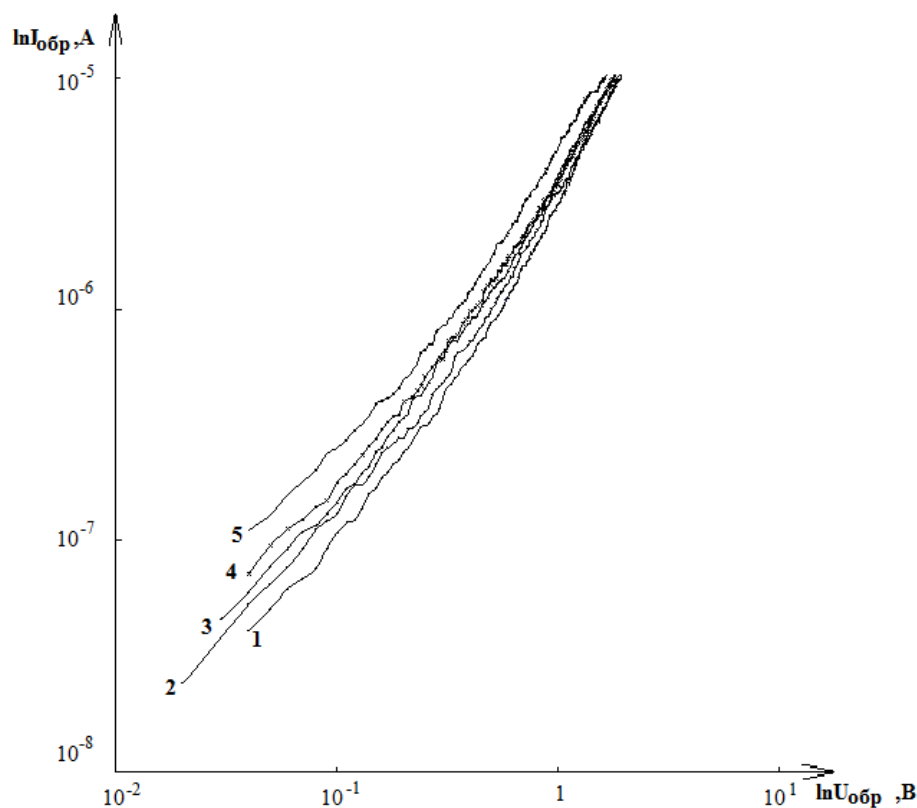


Рис. 4.7. Вольт-амперная характеристика ГП $CdS-Cd_{1-x}Mn_xTe$ при разных температурах (1 – 293 К, 2 – 303 К, 3 – 323 К, 4 – 343 К, 5 – 353 К).

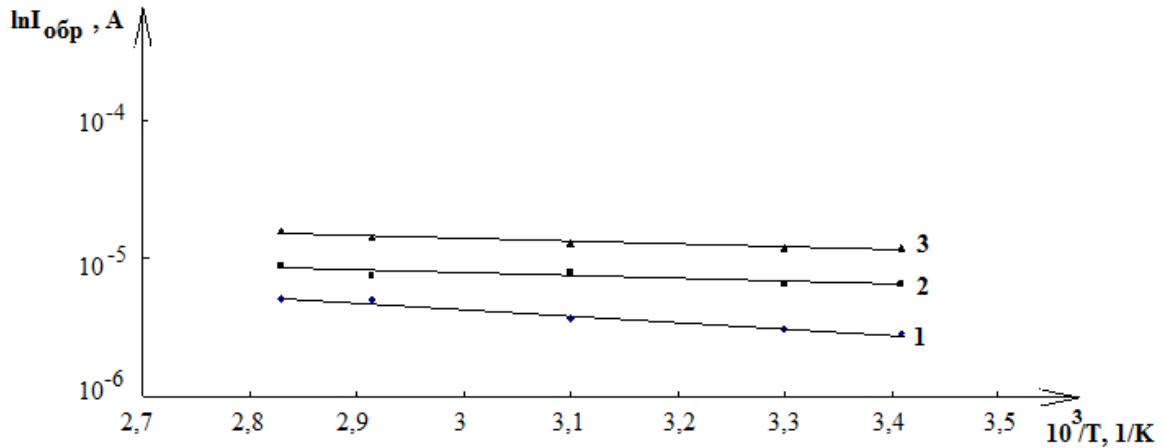


Рис. 4. 8. Температурная зависимость обратного тока при различных напряжениях в ГП CdS-Cd_{1-x}Mn_xTe (1 – 1В, 2 – 1,5 В, 3 – 2 В).

обратных токов принимает участие тот же механизм переноса носителей заряда, что и в случае прямого тока, а именно тепловая генерация через глубокий уровень.

На Рисунке 4.9 представлены типичные темновые ВАХ ГП nCdTe-pCd_{1-x}Mn_xTe, измеренные при различных температурах (298-368K). ВАХ резко несимметричны, прямые токи при комнатной температуре и смещении 1 В превышают обратные в 10³-10⁴ раз. С ростом температуры увеличивается как прямой, так и обратный ток. Диффузионный потенциал U_д при 298 К 0,52 В и с ростом температуры уменьшается линейно (Рис. 4.9а) с температурным коэффициентом 7,4·10⁻³ В/К.

Для определения механизма токопрохождения в ГП nCdTe-pCd_{1-x}Mn_xTe были построены прямые ветви ВАХ в полупологарифмическом масштабе. На Рисунке 4.10 представлены такие зависимости, из которых видно, что при смещениях до U_д наблюдаются прямолинейные участки, свидетельствующие об экспоненциальной зависимости тока от напряжения, описываемой уравнением 4.2. Величина тока насыщения I_s имеет при комнатной температуре значение 2,5·10⁻⁷ А и увеличивается с ростом температуры. Коэффициент идеальности А имеет значение 1,98÷2,44 (Таблица 4.1).

Таблица 4.1. Параметры ГП nCdTe-pCd_{1-x}Mn_xTe

Т, К	I _н , · 10 ⁻⁶ А	U _д , В	А
298	0,25	0,47	2,01
333	6	0,42	2,44
348	12	0,4	2,4
368	30	0,37	1,98

Зависимость $\ln I_n = f(10^3/T)$ представлена на Рисунке 4.11 и может быть описана выражением (4.3). Энергия активации, определенная из этой зависимости, составляет $\Delta E_a = 0,50$ эВ. Т.о. при прямых смещениях в ГП nCdTe-pCd_{1-x}Mn_xTe токопрохождение обусловлено рекомбинацией в области объемного заряда через примесной уровень с энергией 0,5 эВ.

С увеличением обратного смещения ток растет (Рисунок 4.9) и этот рост становится более резким при высоких температурах. Для определения механизма протекания тока через гетеропереход была построена зависимость $\ln I_{обр} = f(\ln U_{обр})$ (Рисунок 4.12). Как видно из рисунка, эти зависимости могут быть аппроксимированы прямой линией, что свидетельствует о степенной зависимости обратного тока от напряжения $I \sim U^m$. До напряжения ~ 1 В степенной фактор $m \sim 1$, что указывает на преобладание токов утечки. При больших напряжениях $m = 2 \div 3$.

На Рисунке 4.13 представлены зависимости $\ln I_{обр} = f(10^3/T)$ при различных напряжениях, которые указывают на экспоненциальную зависимость обратного тока от температуры. Энергия активации, определенная из этих зависимостей составляет 0,41 эВ. Степенная зависимость обратного тока от напряжения и экспоненциальная от температуры с большой энергией активации характерна для туннельного механизма протекания тока.

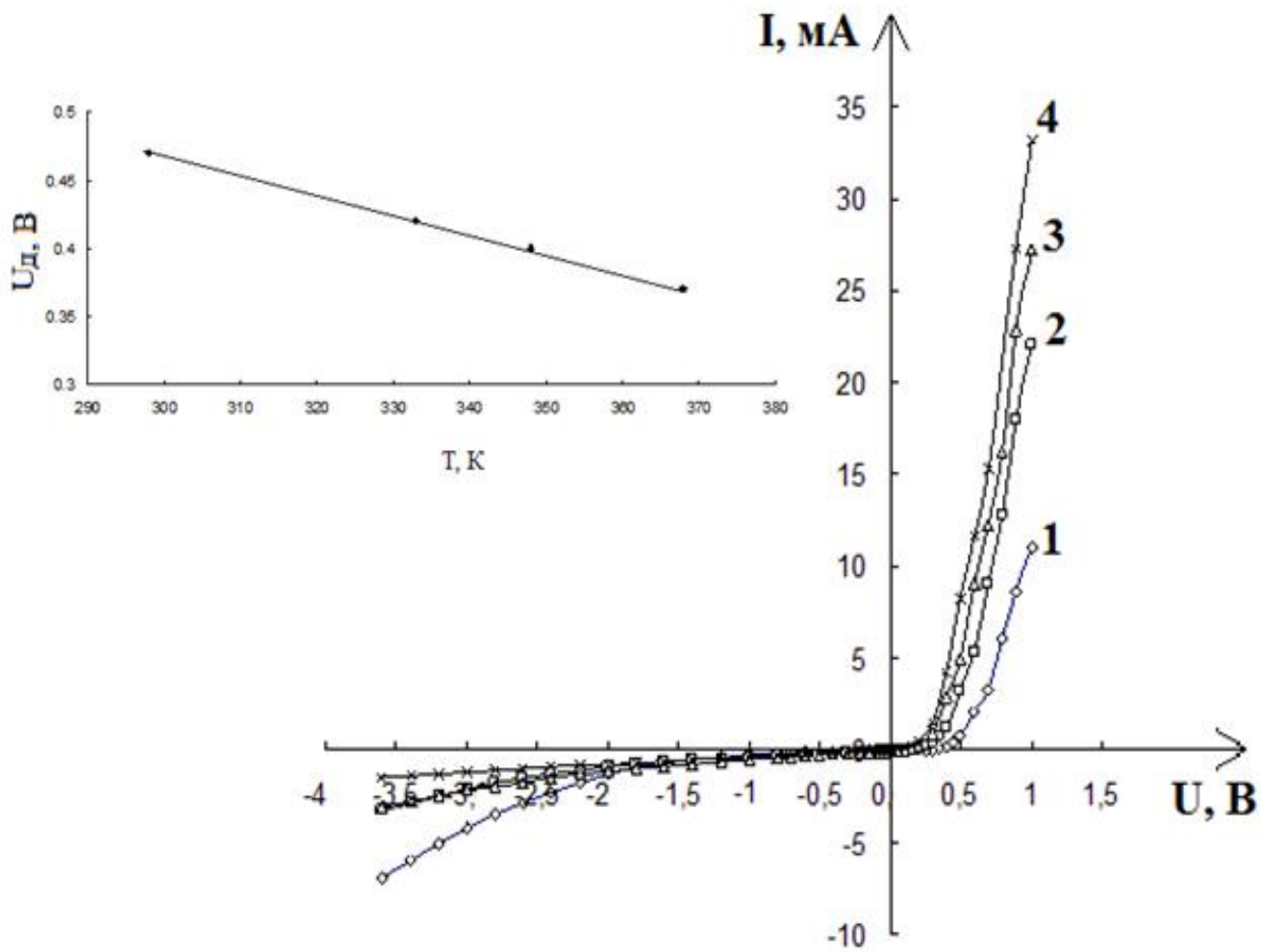


Рис. 4.9. Вольтамперная характеристика ГП $n\text{CdTe-pCd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ при температурах 1- 298 К, 2- 333 К, 3 – 348 К, 4 – 368 К; а - зависимость напряжения отсечки от температуры ГП $n\text{CdTe-pCd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$.

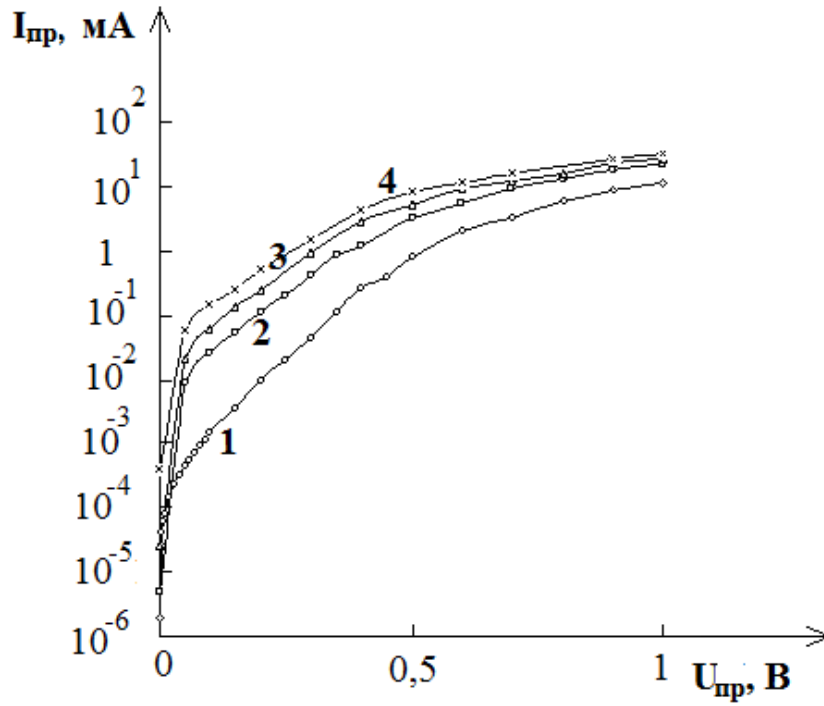


Рис. 4.10. Вольтамперная характеристика $\ln I_{pp}(U_{pp})$ ГП $nCdTe-pCd_{1-x}Mn_xTe$ при различных температурах (1- 298 К, 2- 333 К, 3 – 348 К, 4 – 368 К).

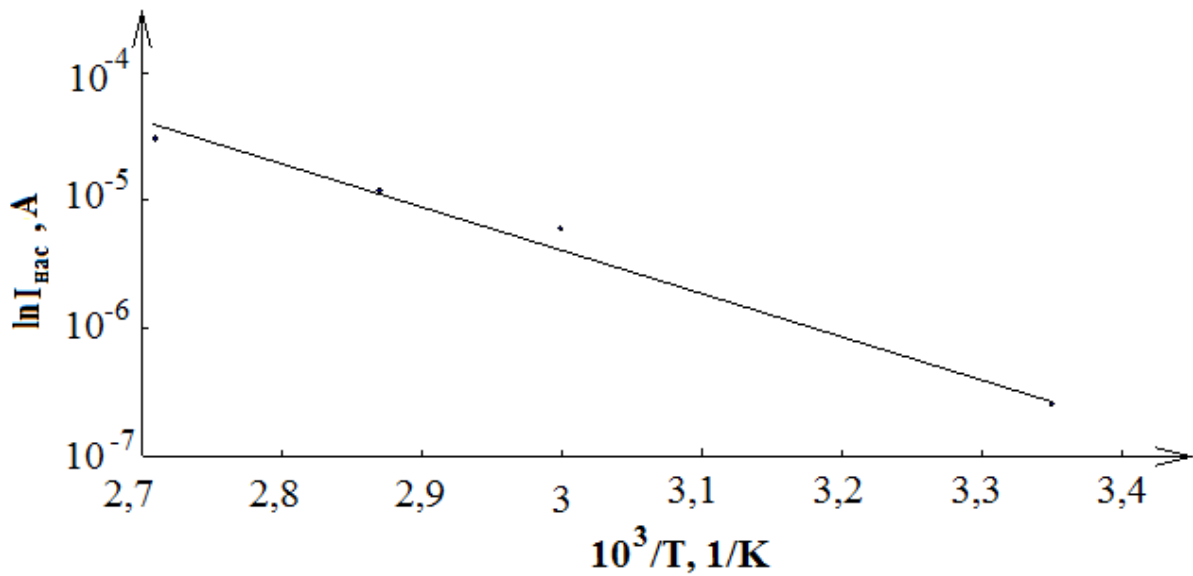


Рис. 4.11. Температурная зависимость тока насыщения ГП $nCdTe-pCd_{1-x}Mn_xTe$.

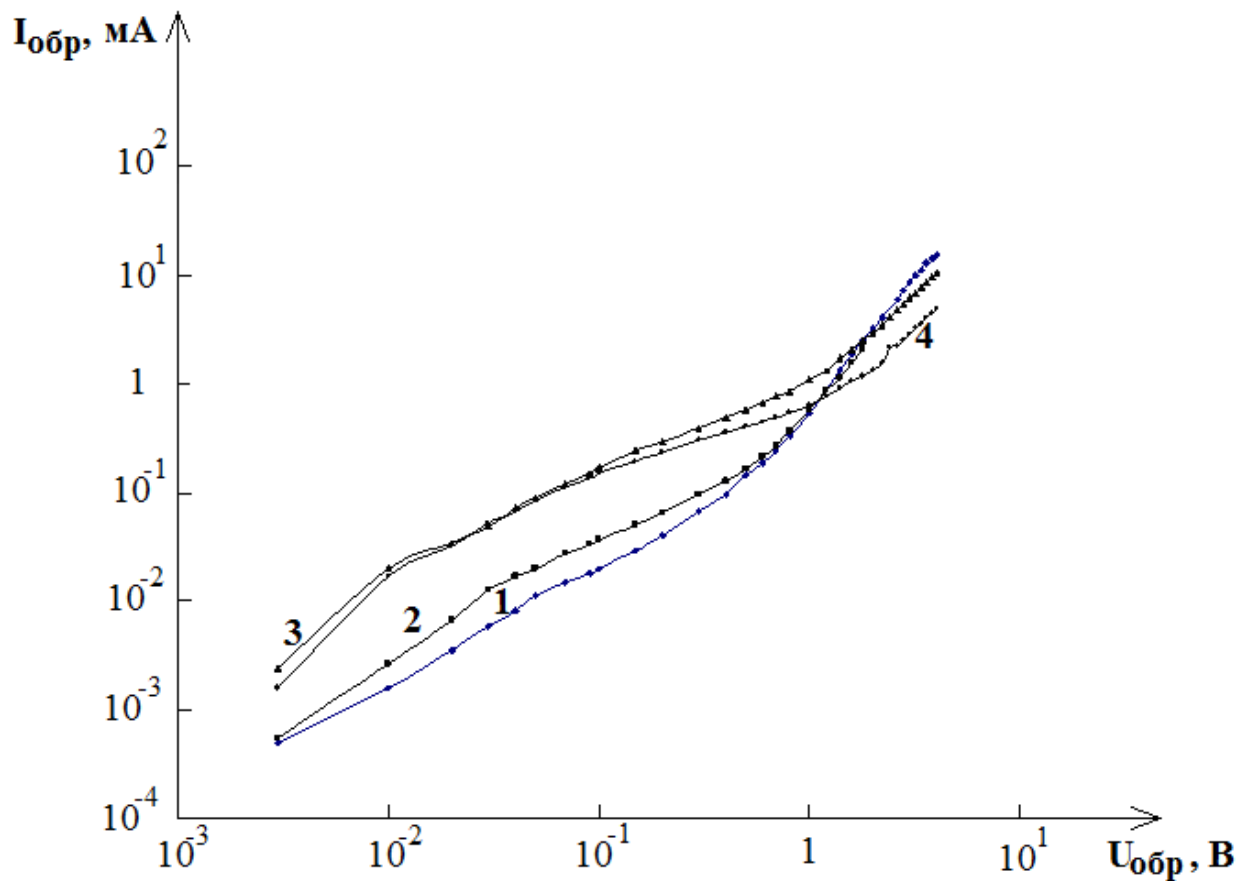


Рис. 4.12. Зависимость $\ln I_{\text{обр}}(\ln U_{\text{обр}})$ ГП $n\text{CdTe-pCd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ при различных температурах (1- 298 К, 2- 333 К, 3 – 348 К, 4 – 368 К).

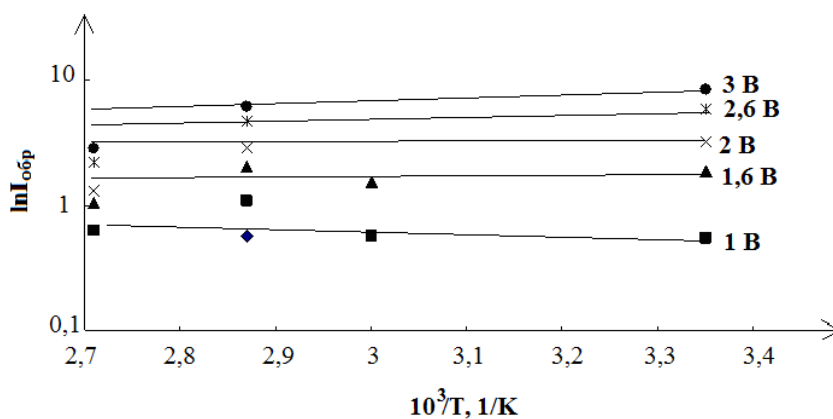


Рис. 4.13. Температурная зависимость обратного тока при различных значениях обратного напряжения ГП $n\text{CdTe-pCd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$.

4.3. Фотоэлектрические свойства ГП nCdS-pCd_{1-x}Mn_xTe

Изучение взаимодействия оптического излучения как с материалами компонентами, так и с переходной областью границы раздела ГП позволяет судить о характере процессов генерации и рекомбинации неравновесных носителей заряда в данных материалах. С другой стороны наличие «эффекта окна» позволяет существенно увеличивать эффективность различных фотоэлектрических приборов и, тем самым, выявить возможность их практического использования в качестве различных преобразователей и датчиков электромагнитного излучения.

Световые ВАХ ГП nCdS-pCd_{1-x}Mn_xTe измерялись с помощью компьютеризированного комплекса в составе мультиметра Ketley 4200CS. В качестве источника света использовалась галогенная лампа, отградуированная на 100 мВт/см² (AM1,5).

Исследования спектральных характеристик ГП nCdS-pCd_{1-x}Mn_xTe проводилось по методу синхронного детектирования. В качестве спектрального прибора использовался монохроматор SPM – 2. Высокая чувствительность образцов и измерительной схемы позволяли проводить измерения при щелях монохроматора 0,05 – 0,2 мм, при этом разрешающая способность монохроматора в области спектра 450 – 800 нм составляла 0,1±0,3 нм. Все спектральные характеристики были пересчитаны на равную энергию.

ВАХ ГП SnO₂- nCdS-pCd_{1-x}Mn_xTe -Ni, измеренные при различных освещенностях представлены на Рисунке 4.14. Характерным для исследованных ГП является изгиб ВАХ и пересечение световой и темновой ВАХ в первом квадранте. 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.

Наличие двух включенных навстречу друг другу диодов в солнечных элементах на основе CdS-CdTe анализировалось в [87]. Как видно из Рисунка 4.14 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

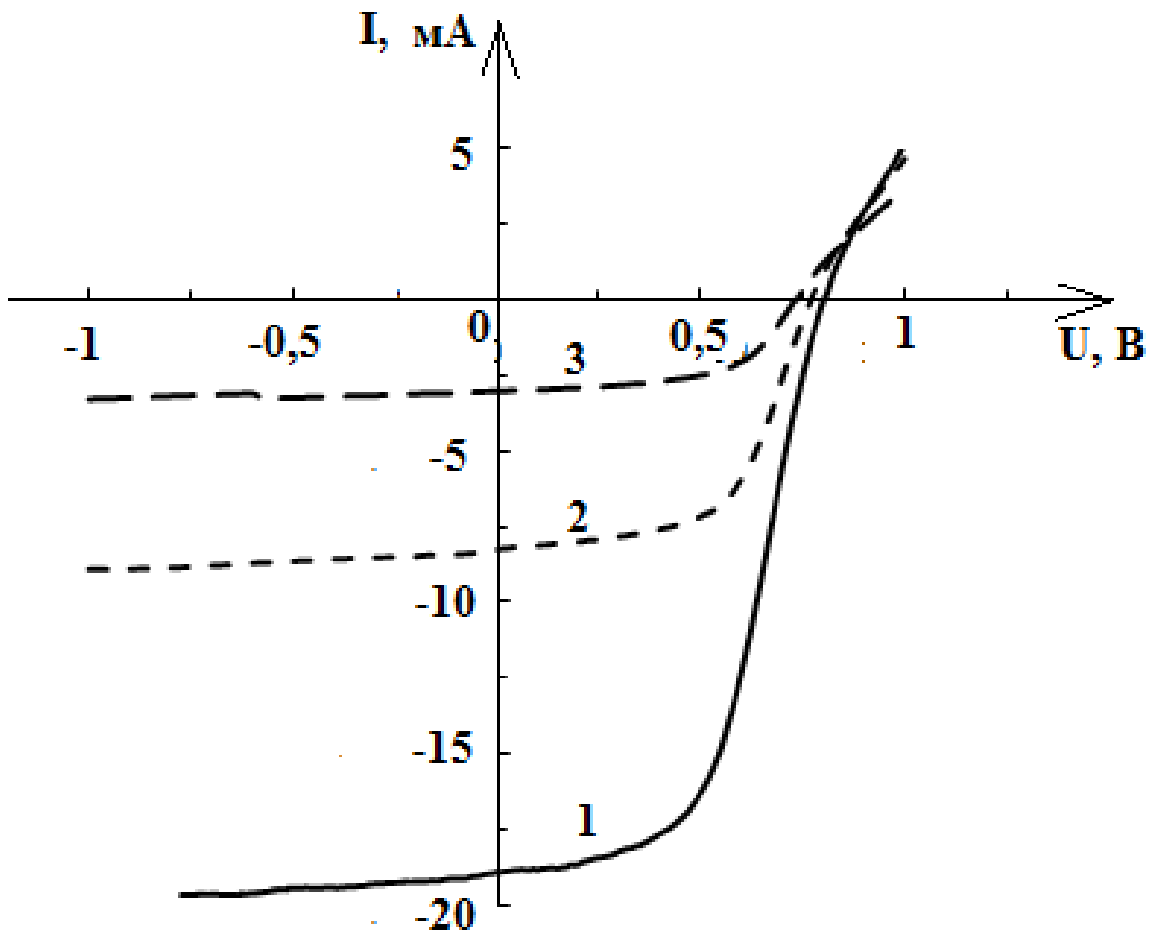


Рис. 4.14. ВАХ ГП $\text{SnO}_2\text{-nCdS-pCd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te-Ni}$, измеренные при различных освещенностях (1 – 100 мВт/см^2 , 2 - 50 мВт/см^2 , 3 - 25 мВт/см^2).

увеличивается от 0,54 до 0,58. Эффективность преобразования световой энергии в электрическую при $T = 300 \text{ К}$ и мощности 100 мВт/см^2 (АМ 1,5) составляет 11,34-11,83 %. Освещение вызывает независимый от напряжения фототок, что характерно для переходов с незначительными генерационно-рекомбинационными процессами в области пространственного заряда. В этом случае ВАХ при освещении определяется выражением

$$I = I_s \left[\exp\left(\frac{eU}{AkT}\right) - 1 \right] - I_\phi \quad (4.4)$$

С ростом интенсивности освещения $I_{кз}$ и фототок I_{ϕ} при обратных смещениях в ГП CdS–Cd_{1-x}Mn_xTe увеличивается линейно, а U_{xx} стремится к насыщению (Рисунок 4.15) и при 300 К и освещенности 100 мВт/см² $U_{xx} = 0,79 - 0,83$ В, а $I_{кз} = 25,6 - 26,4$ мА/см². Такие зависимости хорошо согласуются с теорией резкого гетероперехода. Из уравнения 4.4 для U_{xx} получаем:

$$U_{xx} = \frac{AkT}{e} \ln \left(\frac{I_{\phi}}{I_s} + 1 \right). \quad (4.5)$$

Учитывая, что $I_{\phi} \gg I_0$ и $I_{\phi} = BE$, где $B = \text{const}$ и E – освещенность, получаем

$$U_{xx} = \frac{AkT}{e} \ln \frac{BE}{I_s}. \quad (4.6)$$

Согласно уравнению 4.6 по наклону зависимости $U_{xx} = f(\ln E)$ (Рисунок 4.16) можно определить величину AkT/e . Коэффициент идеальности A , определенный из этой зависимости составляет 2,28 и хорошо согласуется со значением, определенным из темновых ВАХ.

Исследование спектрального распределения фоточувствительности показали, что ГП CdS–Cd_{1-x}Mn_xTe чувствительны в интервале длин волн 0,57 – 0,86 мкм. Край фоточувствительности в коротковолновой области определен шириной запрещенной зоны CdS, а в длинноволновой – шириной запрещенной зоны твердых растворов Cd_{1-x}Mn_xTe. На Рисунке 4.17 представлена спектральная характеристика для ГП, у которого слой Cd_{1-x}Mn_xTe получался испарением кристаллов состава с $x = 0,5$. По длинноволновой границе фоточувствительности определено, что слой Cd_{1-x}Mn_xTe имеет состав с $x = 0,12$. При испарении кристаллов с меньшим содержанием Mn характеристика сдвигается в длинноволновую область (Рисунок 4.18), что указывает на уменьшение концентрации магния в выращенном слое. На Рисунке 4.19 представлены спектральные характеристики, измеренные при 300 К и 80 К. Как видно, 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.

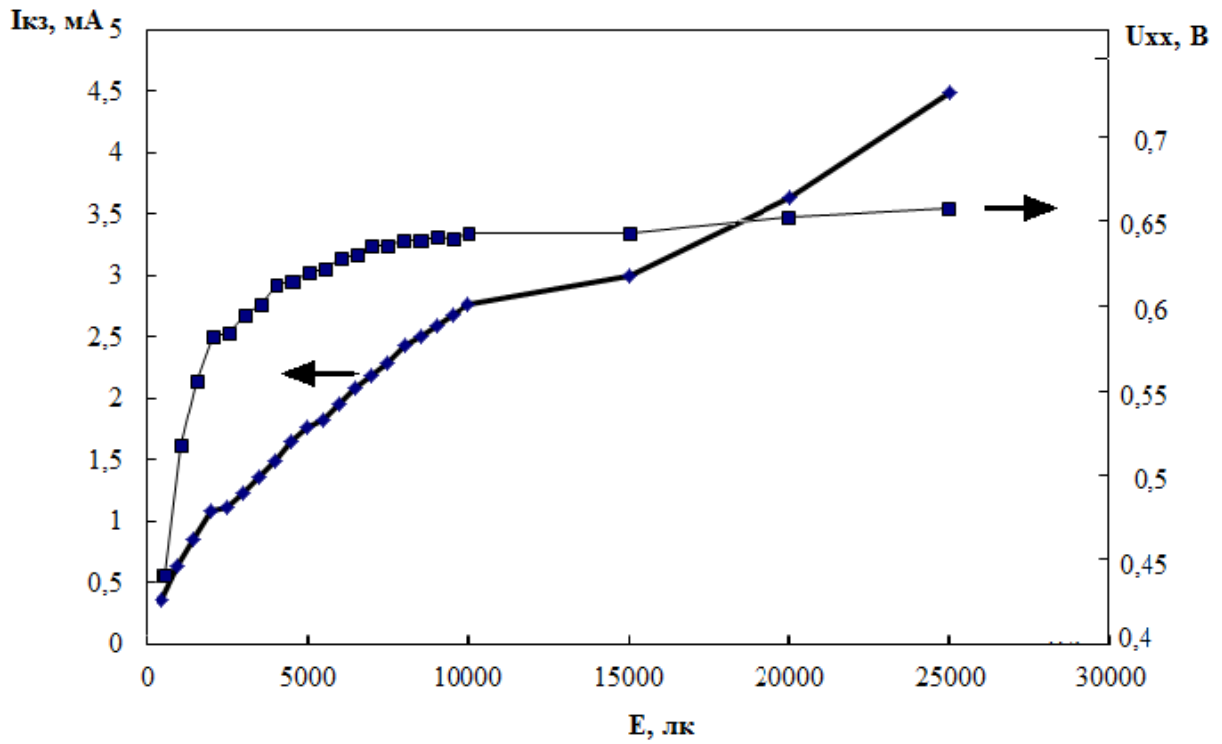


Рис. 4.15. Зависимость напряжения холостого хода и тока короткого замыкания от освещенности ГП $nCdS-pCd_{1-x}Mn_xTe$.

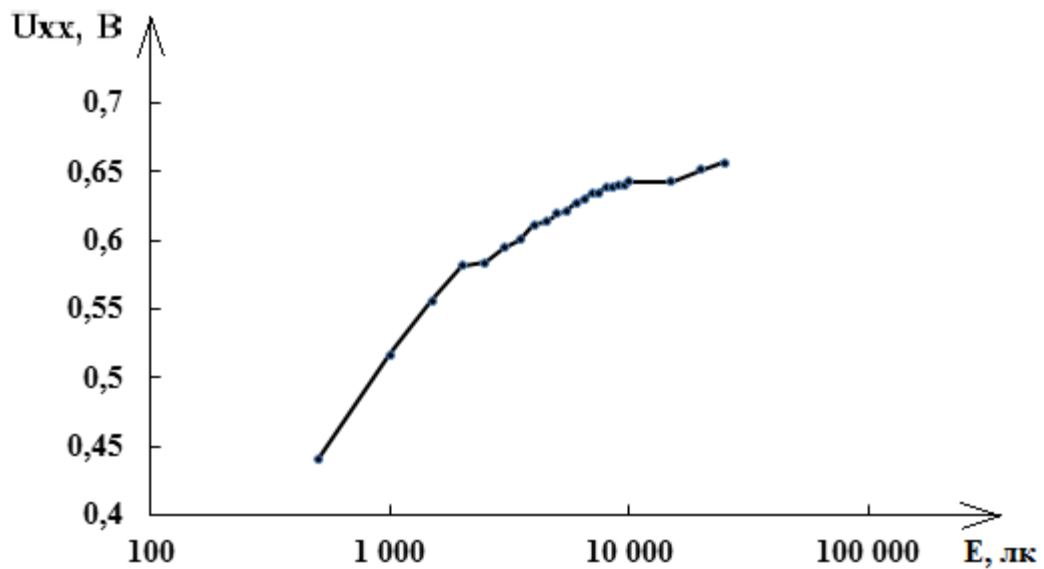


Рис. 4.16. Зависимость напряжения холостого хода от освещенности ГП $nCdS-pCd_{1-x}Mn_xTe$.

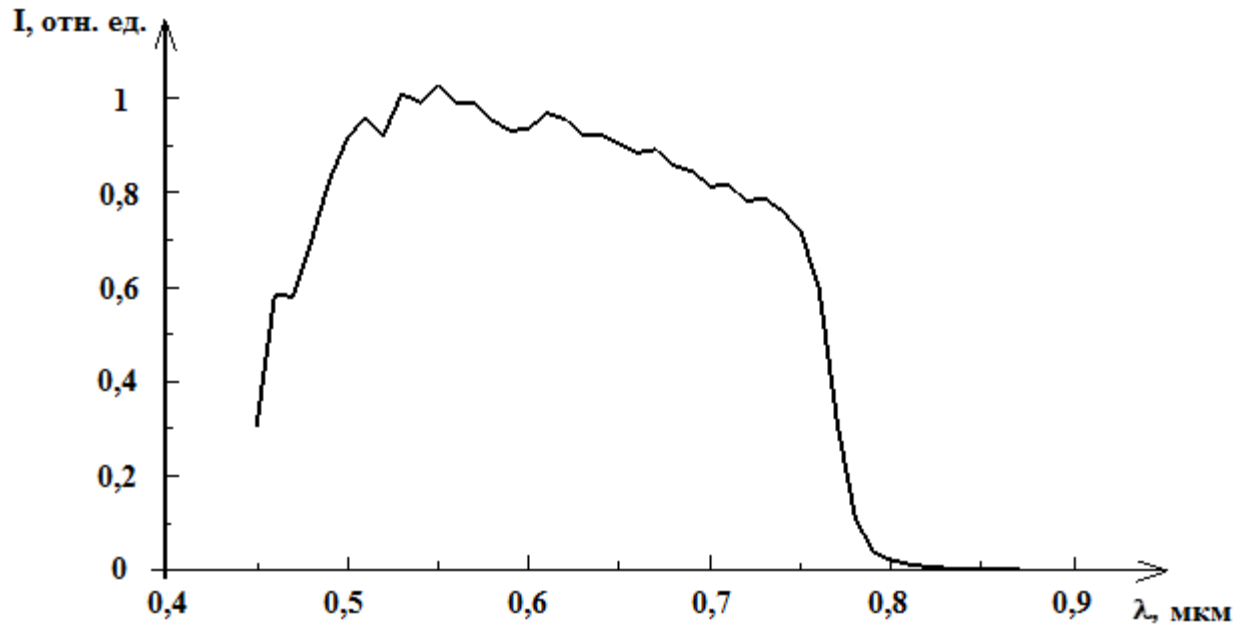


Рис. 4.17. Спектральная чувствительность
ГП nCdS-pCd_{1-x}Mn_xTe с x = 0,5.

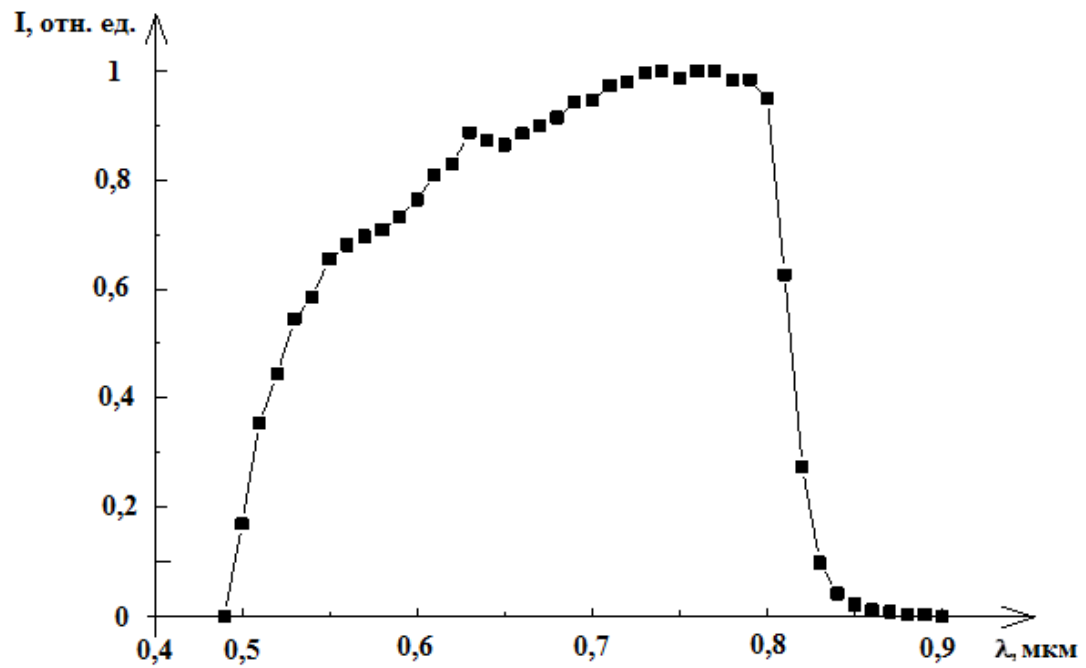


Рис. 4.18. Спектральная чувствительность
ГП nCdS-pCd_{1-x}Mn_xTe с x = 0,1.

При лазерном освещении ($\lambda = 0,53$ мкм) квантовый выход (число электронно-дырочных пар, образованных одним квантом света) для ГП CdS-Cd_{1-x}Mn_xTe 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.

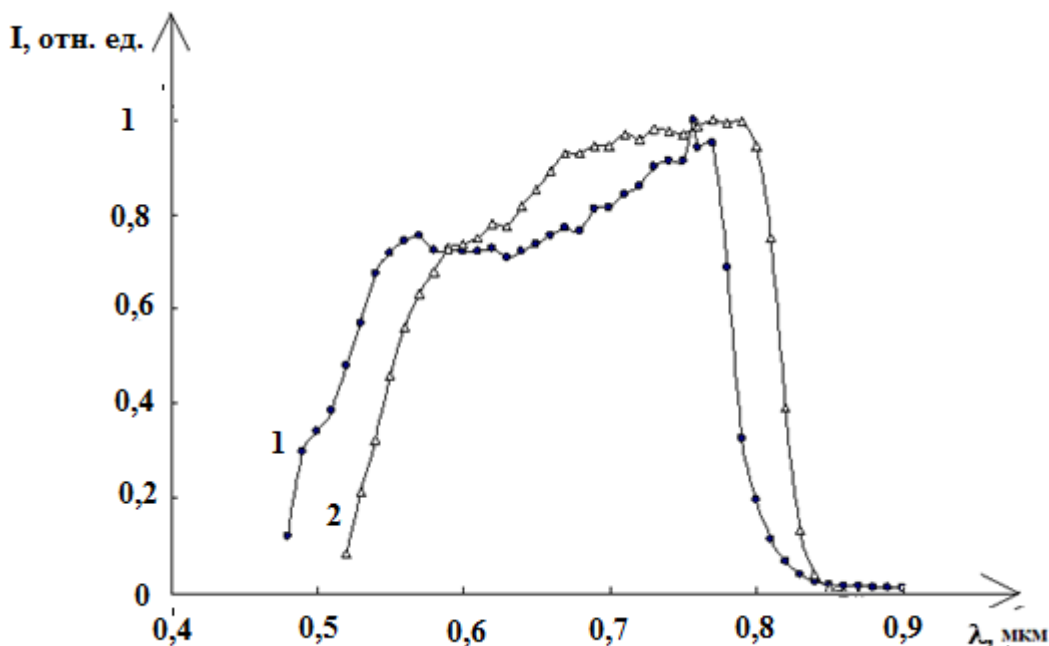


Рис. 4.19. Спектральная чувствительность ГП nCdS-pCd_{1-x}Mn_xTe при 80 К (1) и 300 К (2).

4.4. Выводы по главе 4.

1. ВАХ ГП CdS-Cd_{1-x}Mn_xTe и ГП nCdTe-pCd_{1-x}Mn_xTe резко несимметричны, прямые токи ВАХ ГП CdS-Cd_{1-x}Mn_xTe превышают обратные в $10^2 - 10^3$ раз. Диффузионный потенциал при 293 К составляет 0,78 В.
2. Прямой ток ГП CdS-Cd_{1-x}Mn_xTe зависит экспоненциально от напряжения и от обратной температуры и 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).

3. Зависимость обратного тока от напряжения ГП $\text{CdS-Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ описывается степенной функцией и при напряжениях до 0,4 – 0,5 В преобладают токи утечки, а при больших – имеет место тепловая генерация через глубокий уровень с энергией $\sim 0,63$ эВ, связанный с вакансиями Cd в комплексе с атомами примесей (центры А-типа).
4. Напряжение холостого хода ГП $\text{CdS-Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ зависит по логарифмическому закону, а ток короткого замыкания изменяется пропорционально интенсивности освещения. При 300 К и освещении интегральным светом мощностью 100 мВт/см^2 (АМ 1,5) $U_{\text{хх}}$ составляет 0,79 – 0,83 В, а $I_{\text{кз}} = 25,6 – 26,4 \text{ мА/см}^2$. КПД преобразования световой энергии в электрическую принимает значение 11,34-11,83 %.
5. Спектральная характеристика ГП $\text{CdS-Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ 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.
6. Прямые токи ГП $\text{nCdS-pCd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ при комнатной температуре и смещении 1В превышают обратные в 10^3 - 10^4 раз. С ростом температуры увеличивается как прямой, так и обратный ток. Диффузионный потенциал $U_{\text{д}}$ при 298 К - 0,52 В и с ростом температуры уменьшается линейно с температурным коэффициентом $7,4 \cdot 10^{-3} \text{ В/К}$.
7. Прямой ток ГП $\text{nCdTe-pCd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ зависит экспоненциально от напряжения и от обратной температуры и обусловлен рекомбинацией в области объемного заряда через примесной уровень с энергией 0,50 эВ.
8. Зависимость обратного тока от напряжения ГП $\text{nCdTe-pCd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ описывается степенной функцией и при напряжениях до 1 В преобладают токи утечки. Энергия активации, определенная из этих зависимостей составляет 0,41 эВ. Степенная зависимость обратного тока от напряжения и экспоненциальная от температуры с большой энергией активации характерна для туннельного механизма протекания тока.

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 ($1,79 \text{ K} < T \leq 45 \text{ K}$) 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 $T=293 \text{ K}$ 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 (Cu_{Cd} , Ag_{Cd}) и расположенных рядом атомов Mn.
4. В спектрах поглощения при температуре 78 K наблюдается максимум, указывающий на наличие свободных экситонов. Смещение края фундаментального поглощения с ростом температуры показывает, что температурный коэффициент изменения ширины запрещенной зоны равен ($-2,8 \cdot 10^{-4} \text{ эВ/ K}$ - $6,04 \cdot 10^{-4} \text{ эВ/ K}$) 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 K до 78 K 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 600⁰С и 650⁰С приводит к смене типа проводимости с р- на n- тип и появлению двух уровней: с энергией активации ~ 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 ~ 0,37 эВ, связанных с неконтролируемыми донорными уровнями в Cd_{1-x}Mn_xTe.
7. В тонких слоях Cd_{1-x}Mn_xTe, полученных методом квазизамкнутого объема, концентрация Mn зависит от температуры подложки. При температуре подложки T_{подл} ≤ 610-630⁰С тонкие слои имеют состав, близкий к CdTe, а для T_{подл} > 630⁰С концентрация Mn растет (при температуре T_{подл} = 660⁰С, x=0,012).
8. ВАХ ГП CdS-Cd_{1-x}Mn_xTe и ГП nCdTe-pCd_{1-x}Mn_xTe резко несимметричны, прямые токи ВАХ ГП превышают обратные в 10² – 10³ раз. Диффузионный потенциал при 293 К составляет 0,78 В. Прямой ток ГП CdS-Cd_{1-x}Mn_xTe 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 ≤ 0,4÷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-Cd_{1-x}Mn_xTe 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_{хх} = 0,79 – 0,83 В, а I_{кз} = 25,6 – 26,4 мА/см². КПД преобразования световой энергии в электрическую принимает значение 11,34 – 11,83 %.
10. Спектральная характеристика ГП CdS-Cd_{1-x}Mn_xTe 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 Cd_{1-x}Mn_xTe, меняя концентрацию Mn; управление концентрацией носителей заряда и типом проводимости кристаллов Cd_{1-x}Mn_xTe, добавляя различные примеси; получение гетеропереходов с высокой фоточувствительностью, которые могут быть использованы для изготовления солнечных элементов с КПД 11÷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.

БИБЛИОГРАФИЯ

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. Власенко А. И. и др. Акцепторы в $Cd_xMn_{1-x}Te$. *În: ФТП*, 1997, том 31, nr. 8, с.1017-1019.
9. Корбутяк Д. В. и др. Телурид кадмію. Київ: Іван Федоров, 2000. 198 с.
10. K. Yamada, M. Lindstrom, A. Heleskivi, R. R. Galazka. Photoconduction in $Cd_{1-x}Mn_xTe$ // Japan. *În: J. Appl. Phys. (suppl. 19 – 3)*, 19, 361 (1980)
11. J. Calas ş.a. Spectral photoconductivity in high manganese concentration $Cd_{0.27}Mn_{0.73}Te$. *În: Sol. St. Commun.*, 1985, vol. 54, p. 371- 373.
12. A. J. Nadolny, A. Zareba. *În: Acta Phys. Polon. A*, vol. 67, 121 (1985).
13. Букивский П. Н., Гнатенко Ю. П., Рожко А. Х. Особенности проводимости кристаллов $Cd_{0,95}Mn_{0,05}Te:Co$. *În: ФТП*, 1995, том 29, nr. 4, с. 702 – 707.
14. J. Jaroszynski ş. a. The exchange contribution to the binding energy of acceptors in CdMnTe. *În: Physika B+C*, 1983, vol. 117, p. 473-475.
15. Самартх Н., Фурдына Я. К. Разбавленные магнитные полупроводники. *În: Тр. ИИЭР*, 1990, т. 78, nr. 6, с. 103 – 115.
16. Никитин П.И., Савчук А.И. Эффект Фарадея в полумагнитных полупроводниках. *În: УФН*, 1990, т. 160, nr. 11, с 167-194.

17. Pautrat J. L. *et al.* Donors and Acceptors in Tellurium Compounds; The Problem of Doping and Self – Compensation. *In: J. Cryst. Growth*, 1985, vol. 72, nr. 2, p. 194 – 204.
18. Williams D. J., Vere A. W. Tellurium Precipitation in Bulk – Grown $Cd_xHg_{1-x}Te$. *In: Vac. Sci. Technol. A*, 1986, vol. 4, nr. 4, p. 2184 – 2185.
19. Савицкий А. В. *et al.* Влияние отжига монокристалла $Cd_{1-x}Mn_xTe$ на стабильность их электрофизических параметров. *In: Неорганические материалы*, 1995, т.32, № 8, с. 957 – 959.
20. Faraday M. *Philosophical Magazine*, 1846, vol. 29, p. 153.
21. Комаров А. В. *et al.* Магнито-оптические исследования экситонной полосы в $CdTe:Mn^{2+}$. *In: ЖЭТФ*, 1977, т. 46, с. 318.
22. Gaj J. A., Galazka R. R., Nawrocki M. Giant exciton Faraday rotation in $Cd_{1-x}Mn_xTe$ mixed crystals. *In: Sol. State Commun.*, 1978, vol. 25, nr. 3, p. 193 - 195.
23. Kett H. and oth. Magnetic phases of a Heisenberg spin glass in strong magnetic fields: High field faraday rotation in $Cd_{1-x}Mn_xTe$. *In: J. Magn. and Magn. Mater.*, 1981, vol. 25, p. 215-220.
24. Рябченко С. М., Семенов Ю. Г., Терлецкий О. В. Спиновая поляризация локализованных магнитных моментов в $Cd_{0.95}Mn_{0.05}Te$ в обменном рассеянии на фотовозбужденных носителях заряда. *In: ЖЭТФ*, 1982, том 82, № 3, с.951.
25. Oseroff S. B., Calvo R., Giriat W. Magnetic Properties of $Cd_{1-x}Mn_xTe$. *In: Solid State Commun.*, 1980, vol. 35, nr. 7, p. 539 – 542.
26. Lewicki A. and oth. Temperature Susceptibility of $CdMnSe$ and $CdMnTe$. *In: Physics of semiconducting compounds. Proc. of the 12th conf. Jaszowiec*, 1983, vol. 6, p. 396 – 399.
27. Соколов В. И., Цидильковский И. М., Черняев В. В. Особенности электроотражения твердых растворов $Cd_{1-x}Mn_xTe$. *In: ФТП*, 1981, т. 15, № 5, с. 1026 – 1028.
28. Агемян В. Ф., Фан Зунг. Селективно возбужденная люминесценция и резонансное комбинационное рассеяние света в полупроводнике $Cd_{1-x}Mn_xTe$. *In: ФТП*, 1984, т. 18, № 10, с. 1859 – 1861.
29. И. Г. Аксеянов, М. Е. Компан, М. В. Меш. Люминесценция полумагнитного полупроводника $CdMnTe$ в области длин волн 370 – 400 nm при высоких уровнях возбуждения. *In: ФТТ*, 2007, т. 49, № 4, с. 657 – 661.

30. А. В. Кудинов, Ю. Г. Кусраев. Спектры излучения при релаксации экситона на флуктуации локальной намагниченности в полумагнитных полупроводниках. *În: ФТТ*, 1998, т. 40, с. 2156.
31. Twardovski A., Nawrocki M., Ginter J. Excitonic magnetoabsorption in $Cd_{1-x}Mn_xTe$ mixed crystals. *În: Phys. Stat. Sol. (b)*, 1979, 96, p. 497.
32. Денис В. А. *ş. a.* Получение, структура и свойства пленок $Cd_xMn_{1-x}Te$. *În: Неорганические материалы*, 1991, т. 27, № 4, с. 703 – 706.
33. Шкут В. А. Термическое напыление стеклообразных пленок сложного состава. *În: ПТЭ*, 1975, № 5, с. 230 – 231.
34. Савчук А. И. *ş. a.* Оптические исследования нанокристаллов полумагнитных полупроводников. *În: Неорганические материалы*, 1997, т. 33, № 2, с. 239 – 241.
35. Никитин П. И. *ş. a.* Эффект Фарадея в нанокристаллах $CdMnTe$, выращенных методом лазерного напыления. *În: Квантовая электроника*, 1998, т. 25, № 7, с. 579 – 581.
36. Yanata K., Suzuki K., Oka Y. Magneto-optical properties of $Cd_{1-x}Mn_xSe$ microcrystallites in SiO_2 glass prepared by RF sputtering. *În: J. Appl. Phys.*, 1993, vol. 73, p. 4595.
37. Ильчук Г. А. *ş. a.* Фоточувствительность поверхностно – барьерных и точечных структур на монокристаллах $Cd_xMn_{1-x}Te$. *În: ЖТФ*, 2008, т. 78, № 6, с. 49 – 53.
38. Матвеев О. А., Рудь Ю. В., Санин К. В. *În: ЖНМ*, 1969, т. 5, с. 1650.
39. Матвеев О. А., Прокофьев С. В., Рудь Ю. В. *În: ЖНМ*, 1969, т. 5, с. 1175.
40. Sze S. M. *Physics of Semiconductors Devices*. New York - Toronto: Willey Interscience Publ., 1981. 880 p.
41. Милнс А., Фойхт Д. *Гетеропереходы и переходы металл – полупроводник*. Москва: Мир, 1975. 432 с.
42. Bron W. E. *Nonequilibrium Phonons in Nonmetallic Crystals*. North – Holland, Amsterdam: Ed. W. Eisenmenger and A. A. Kaplyanskii, 1986. 227 p.
43. Kulakovskii V. D. *ş. a.* Hierarchy of relaxation times in the system of Mn-ion spins in photoexcited semimagnetic quantum wells. *În: Phys. Rev. B*, 1996, vol. 54, p. 8336.
44. Щербаков А. В. *ş. a.* Воздействие неравновесных фононов на экситонную люминесценцию в квантовых ямах $CdTe/CdMnTe$. *În: ФТТ*, 1998, т. 40, № 5, с. 816 – 819.

45. Kuhn – Heinrich B. ș. a. Magneto-optical study of heavy-and light-hole excitons in CdTe/(Cd,Mn)Te single quantum wells. În: *Semicond. Sci. Technol.*, 1993, vol. 8, p. 1239.
46. Gaj J. A., Planel R., Fishman G. Relation of magneto-optical properties of free excitons to spin alignment of Mn^{2+} ions in $Cd_{1-x}Mn_xTe$. În: *Solid State Commun.*, 1979, vol. 29, № 5, p. 435-438.
47. Ramsbey M. T., Tamura S., Wolfe J. P. Mode-selective scattering of phonons in a semi-insulating GaAs crystal: A case study using phonon imaging. În: *Phys. Rev. B*, 1992, vol. 46, p. 1358.
48. Abragam A., Bleaney B. *Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions*. Oxford, 1970. 926 p.
49. Scalbert D. Spin-lattice relaxation in diluted magnetic semiconductors. În: *Phys. Stat. Sol. (b)*, 1996, vol. 193, nr. 1, p. 189.
50. Merkulov I. A. Private communication.
51. Baranovskii S. D. ș. a. Exciton line broadening by compositional disorder in alloy quantum wells. În: *Phys. Rev. B*, 1993, vol. 48, p. 17 149.
52. Рябченко С. М., Семенов Ю. Г., Терлецкий О. В. Уширение экситонных линий в магнитосмешанном полупроводнике флуктуациями состава. În: *ФТТ*, 1985, т. 27, с. 2901.
53. Верцимаха А. В., Сугаков В. И. Рассеяние экситонов на флуктуациях концентрации и проекции спинов магнитных примесей в квантовых ямах в полумагнитных полупроводниках. În: *ФТП*, 1997, т. 31, № 5, с. 632 – 634.
54. *Физика и химия соединений А^{II}В^{VI}*. Под ред. С. А. Медведева. Москва: Мир, 1970. 624 с.
55. He X. F. ș. a. Magnetic and photomagnetic properties of polycrystalline wide-gap semiconductor $Cd_{1-x}Mn_xTe$ thin films. În: *J. Electronic Materials*, 1997, vol. 26, p. 73-77.
56. Чопра К., Дас С. *Тонкопленочные солнечные элементы*. – Москва: Мир, 1986. 435 с.
57. O'Neill M. ș. a. Exciton radiative decay and homogeneous broadening in CdTe/Cd_{0,85}Mn_{0,15}Te multiple quantum wells. În: *Phys. Rev. B*, 1993, vol. 48, p. 8980-8985.
58. Боярская Ю.С. Деформирование кристаллов при испытаниях на микротвердость. Кишинев: Штиинца, 1972. 233с.
59. Todoran Dana, Metelița Snejana (Cuznețova Snejana) și. a. 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.

60. Вальковская М. И., Пушкаш Б. М., Марончук Э. Е. Пластичность и хрупкость полупроводниковых кристаллов при испытаниях на микротвердость. Кишинев: Штиинца, 1984. 107 с.
61. Лебедева С.И. Определение микротвердости минералов. Москва: Изд-во АН СССР, 1963. 123с.
62. Сангвал К. Травление кристаллов. Теория, эксперимент, применение: Пер. с англ. Москва: Мир, 1990. 492с.
63. Теллурид кадмия (сб. статей под ред. Б. М. Вул). Москва: Наука, 1968. 142 с.
64. Todoran D., Caraman M., Gaşin P.ş. a. Efecte excitonice în spectrele optice a cristalelor din şirul soluţiilor solide $Cd_xMn_{1-x}Te$. Anale ştiinţifice ale U.S.M. Seria «Ştiinţe fizico-matematice», 2001, p. 194-205.
65. Крупичка С. Физика ферритов и родственных им магнитных окислов. Москва: Мир, 1976. 354 с.
66. Blundell Stephen. Magnetism in Condensed Matter. New York: Oxford University Press, 2001. 238 p.
67. Рывкин С. М. Фотоэлектрические явления в полупроводниках. Москва: Физматизд., 1965. 404 с.
68. Алиев Г.Н., Кошуг О.С., Сейсян Р.П. Высокотемпературная граница эффективности экситон-поляритонных процессов в кристаллах теллуридов кадмия и цинка. În: ФТТ, 1994, т. 36, № 2, с. 373-382.
69. Горюнова Н.А. Сложные алмазоподобные полупроводники. Москва: Сов.Радио, 1968. 264 с.
70. Urbach F. The long-wavelength edge of photographic sensitivity and the electronic absorption of solids. În: Phys. Rev., 1953, vol. 92, p. 1324-1330.
71. Гнатенко Ю. П., Курик М. В. Экспериментальные закономерности правила Урбаха в полупроводниках $A^{II}B^{VI}$. În: ФТП, 1971, т. 5, с.1347-1350.
72. Cardona M., Shaklee K. L., Pollak F. H. Electroreflectance at a semiconductor-electrolyte interface. În: Phys. Rev., 1967, vol. 154, nr. 3, p. 696.
73. Todoran D., Caraman M., Gashin P., Meteliţa S. (Cuzneţova S.), Nicorici V., Nicorici A., Beşliu V. Proprietăţile electrice şi fotoelectrice ale cristalelor $Cd_xMn_{1-x}Te$. În: Analele ştiinţifice ale USM. Seria «Ştiinţe fizico-matematice», 2001, p. 187-193.

74. Кардона М. Модуляционная спектроскопия. Москва: Мир, 1972. 416 с.
75. Chen Y. F., Kwei C. M., Tung C. J. Optical-constants model for semiconductors and insulators. *În: Phys. Rev. B*, 1993, vol. 48, nr. 7, p. 4373.
76. Мосс Т., Баррел Г., Эллис Б. Полупроводниковая оптоэлектроника. Москва: Мир, 1976. 429 с.
77. Маделунг О. Физика полупроводниковых соединений элементов III и V групп. Москва: Мир, 1967. 465 с.
78. Оптические свойства полупроводников (п/проводниковые соединения $A^{III}B^{VI}$). Под ред. Р. Уиллардсона и А. Бира. Москва: Мир, 1970. с. 486.
79. Bhattacharjee A. K. Optical properties of diluted magnetic semiconductors. *În: Phys. Rev. B*, 1992, vol. 46, p. 5266.
80. Archer R. J. Optical constants of germanium. *În: Phys. Rev.*, 1958, vol. 110, p. 354.
81. Караман М. И., Личман В. И., Мушинский В. П., Смирнов Ю. И. Дисперсия оптических констант кристаллов парателлурида. *Îн: ЖПС*, 1988, т. 49, с. 825-829.
82. Матаре Г. Электроника дефектов в полупроводниках. Москва: Мир, 1974. 463 с.
83. Вавилов В. С., Гиппиус А. А., Паносян Ж. Р. Фотолюминесценция кристаллов теллурида кадмия. *Îн: Теллурид кадмия*. Москва: Наука, 1988. с.163.
84. Жуковский П. В. *ş. a.* Оптическая ширина запрещенной зоны полупроводников $Cd_{1-x}Mn_xTe$ и $Zn_{1-x}Mn_xTe$. *Îн: ФТП*, 2001, т. 35, № 8, с. 937-940.
85. Caraman M., Gaşin P., Vatavu S., Rotaru C. Cercetarea structurii interfeţei heterojoncţiunilor CdS-CdTe. *Îн: Analele Ştiinţifice ale Universităţii de Stat din Moldova. Seria “Ştiinţe fizico-matematice”*, 2002, p.183-186.
86. Гамарц Е. М. *ş. a.* Оптическая ориентация и выстраивание свободных экситонов в GaSe при резонансном возбуждении. *Îн: ЖЭТФ*, 1977, т. 73, № 3, p. 1113-1127.
87. Niemegeers A., Burgelman M. Effects of the Au/CdTe back contact on *IV*- and *CV*-characteristics of Au/CdTe/CdS/TCO solar cells. *Îн: Journal of Applied Physics*, 1997, vol. 81, p. 2881-2886.
88. Косяченко Л. А. *ş. a.* Особенности электропроводности монокристаллов $Cd_xZn_{1-x}Te$ и $Cd_xMn_{1-x}Te$. *Îн: ФТП*, 2003, т. 37, вып. 12, с. 1420-1426.

ДЕКЛАРАЦИЯ ОБ ОТВЕТСТВЕННОСТИ

Нижеподписавшийся, заявляю под личную ответственность, что материалы, представленные в докторской диссертации, являются результатом личных научных исследований и разработок. Осознаю, что в противном случае буду нести ответственность в соответствии с действующим законодательством.

Кузнецова Снежана

CURRICULUM VITAE

Фамилия Кузнецова

Имя Снежана

Дата рождения 21.03.1972

Место рождения г. Ананьев, Одесская обл., Украина

Гражданство Молдова



ОБРАЗОВАНИЕ

1989 – 1994 Молдавский Государственный Университет, Физический Факультет, Специальность: Физик. Преподаватель физики.

1999 – 2003 Докторантура, Молдавский Государственный Университет, Специальность: Физика и Инженерия Полупроводников.

ОБЛАСТЬ НАУЧНЫХ ИНТЕРЕСОВ

Исследование электрических, фотолюминесцентных свойств полупроводниковых материалов, перспективных для использования в преобразователях солнечной энергетики и других оптоэлектронных устройствах.

ПРОФЕССИОНАЛЬНАЯ ДЕЯТЕЛЬНОСТЬ

С **1994** – преподаватель физики в Кишиневском Транспортном Колледже

УЧАСТИЕ В КОНФЕРЕНЦИЯХ

2000 VI-lea Colocviu Național de Fizica și Tehnologia Materialelor Cristaline și Amorfe, Iași, România, 2000

2001 1st International Conference on Materials Science and Condensed Matter Physics, **MSCMP**, Chisinau, Moldova, 2001

2002 Colocviului Internațional de Fizică «**Evrika!**», Ediția a IX-a, Chișinău, Moldova, 2002

2002 2th National Conference of the Rom. Phys. Soc. Tîrgu-Mureș, România, 2002

2003 Conferința corpului didactico-științific, Chișinău, Moldova, 2003

2006 Conferința Științifică Internațională dedicată jubileului de 60 ani ai USM, Chișinău, Moldova, 2006

2007 5th International Conference on “Microelectronics and Computer Science”, **ICMCS**, Chișinău, Moldova, 2007

2007 Conferința fizicienilor din Moldova, **CFM-2007**, Chisinau, Moldova, 2007

- 2008** 4th International Conference on Materials Science and Condensed Matter Physics, **MSCMP**, Chisinau, Moldova, 2008
- 2011** Conferința Științifică cu Participare Internațională consacrată aniversării a 65-a a USM, Chișinău, Moldova, 2011
- 2013** The Xth International Conference, **OPROTEH-2013**, Bacău, România, 2013
- 2013** Conferința științifică “Integrare prin cercetare și inovare”, Chisinau, Moldova, 2013
- 2014** The 9th International Conference on Industrial Power Engineering, Bacău, România, 2014.

ПУБЛИКАЦИИ

За все время занятия научной деятельностью было опубликовано 5 статей в национальных журналах и 15 докладов в сборниках материалов научных конференций.

ЗНАНИЕ ЯЗЫКОВ

Русский – родной. Английский – хорошо. Румынский – хорошо.

КОНТАКТНЫЕ ДАННЫЕ

Адрес: дом. – Молдова, Кишинев MD2009, ул. Чирешилор 33;

раб. – Молдова, Кишинев MD2032 ул. Сармизеджетуза 31

Телефон: дом. – (+373) 022798705; моб. – (+373) 069113617.

Электронный адрес: cuznetova08@mail.ru.