

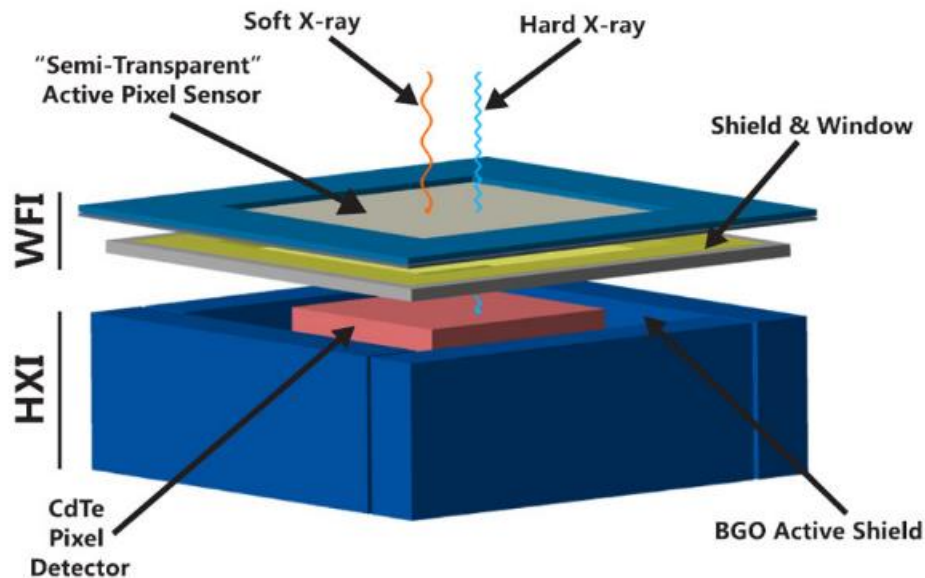
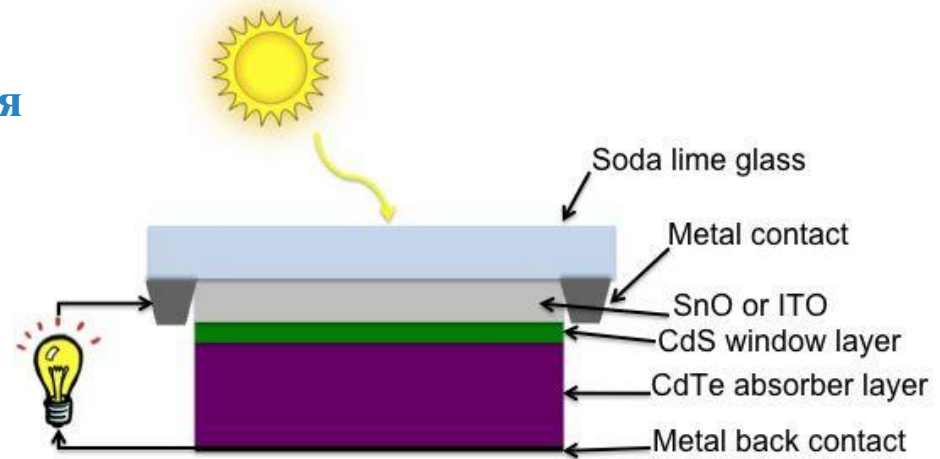


ВПЛИВ РІДКІСНОЗЕМЕЛЬНИХ ЕЛЕМЕНТІВ НА ДЕФЕКТНУ СТРУКТУРУ, ОПТИЧНУ ТА КРИСТАЛІЧНУ ЯКІСТЬ НАПІВПРОВІДНИКОВИХ МАТЕРІАЛІВ ГРУПИ A^2B^6

А.П. Буківський, Ю.П. Гнатенко, П.М. Буківський,
М.С. Фур'єр (Інститут фізики НАНУ),
А.С. Опанасюк, Д.І. Курбатов (Сумський державний
університет)

Застосування напівпровідників групи A^2B^6

CdTe та CdS використовується для виготовлення плівкових сонячних елементів.



CdTe використовується при розробці детекторів X- та гамма-випромінювання.

Необхідним критерієм їх ефективного застосування є забезпечення високої оптичної і кристалічної якості матеріалів!

Особливості електронної структури рідкісноземельних елементів

Існує ряд шляхів отримання кристалів високої оптичної якості. Одним із них є їх легування, зокрема, рідкісноземельними елементами.

Деякі рідкісноземельні елементи

Sm	самарій	[Xe] 4f ⁶ 5s ² 5p ⁶ 5d ⁰ 6s ²
Eu	європій	[Xe] 4f ⁷ 5s ² 5p ⁶ 5d ⁰ 6s ²
Gd	гадоліній	[Xe] 4f ⁷ 5s ² 5p ⁶ 5d ¹ 6s ²
Tb	тербій	[Xe] 4f ⁹ 5s ² 5p ⁶ 5d ⁰ 6s ²
Er	ербій	[Xe] 4f ¹² 5s ² 5p ⁶ 5d ⁰ 6s ²
Dy	диспрозій	[Xe] 4f ¹⁰ 5s ² 5p ⁶ 5d ⁰ 6s ²

Особливості рідкісноземельних елементів

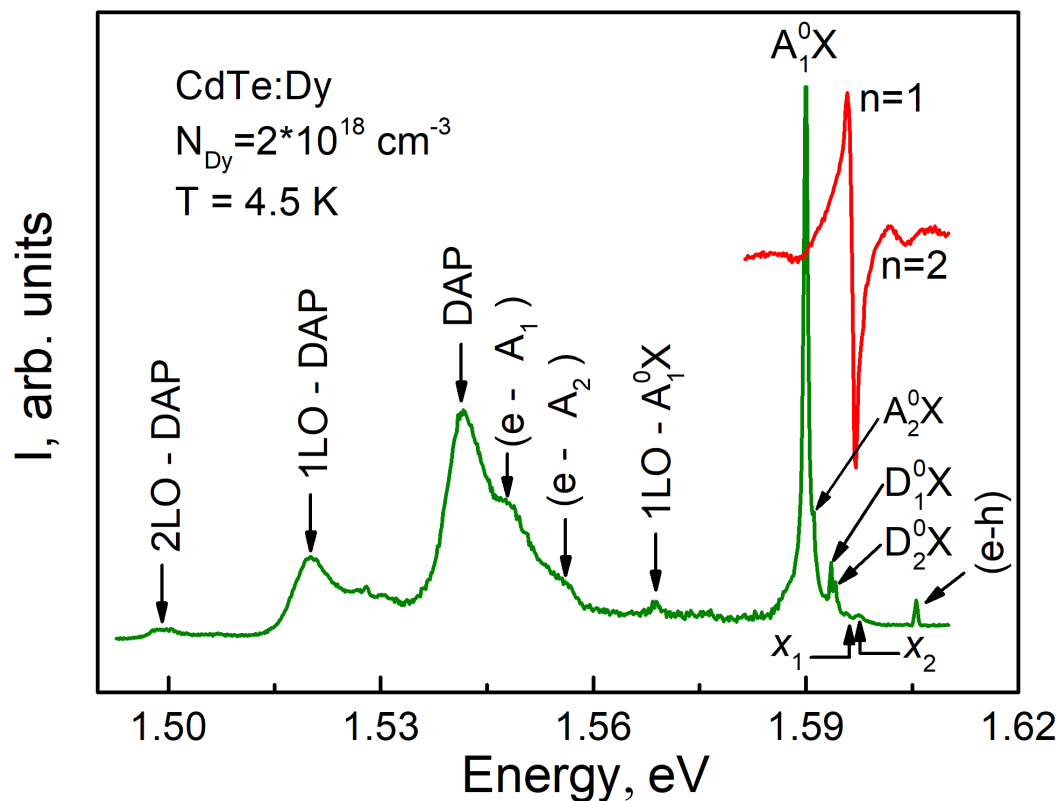
- Не заповнені електронні 4f-оболонки екрановані заповненими оболонками
- Енергетичні рівні не відчувають кристалічного поля
- Висока хімічна активність

Відбувається ряд процесів, таких як : гетерування залишкових домішкових атомів та їх виведення з об'єму кристалу, заліковування власних структурних дефектів нейтралізація заряджених пасток...

Мета роботи:

На основі результатів структурних та оптичних досліджень тонких полікристалічних плівок CdS та об'ємних монокристалів CdTe вивчити вплив рідкісноземельних елементів на кристалічну структуру та оптичні властивості напівпровідників групи A^2B^6 .

Фотолюмінесценція об'ємних монокристалів CdTe:Dy



$$E_{ex}(n=2) - E_{ex}(n=1) = \frac{3}{4} E_{bin}$$

$$E_g = E_{ex} + E_{bin}$$

$$E_{bin}(A^0X) = 0.1 E_A$$

$$E_{bin}(D^0X) = 0.2 E_D$$

$$E_g = 1.6065 \text{ eV}$$

$$E(A_1) = E_V + 59 \text{ meV (Na}_{Cd})$$

$$E(A_2) = E_V + 50 \text{ meV (V}_{Cd})$$

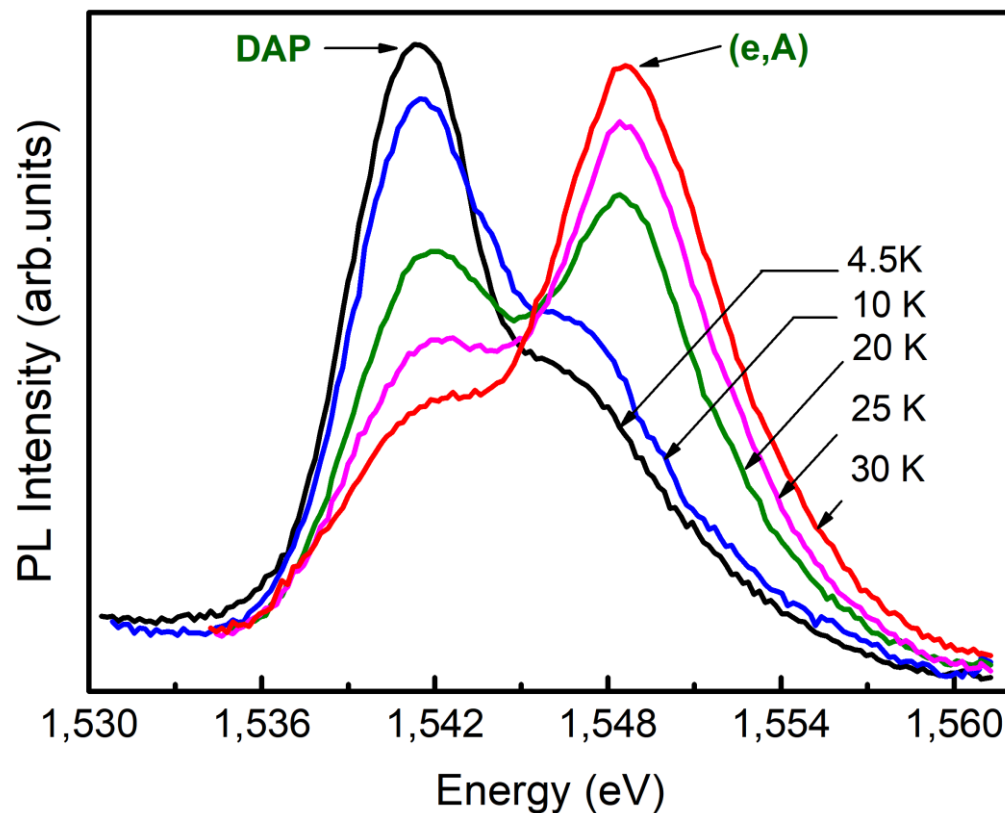
$$E(D_1) = E_C - 14.5 \text{ meV (Cl}_{Cd})$$

$$E(D_2) = E_C - 9.6 \text{ meV (Li}_i / \text{Na}_i)$$

$$E(D_3) = E_C - 10.4 \text{ meV (Cd}_i)$$

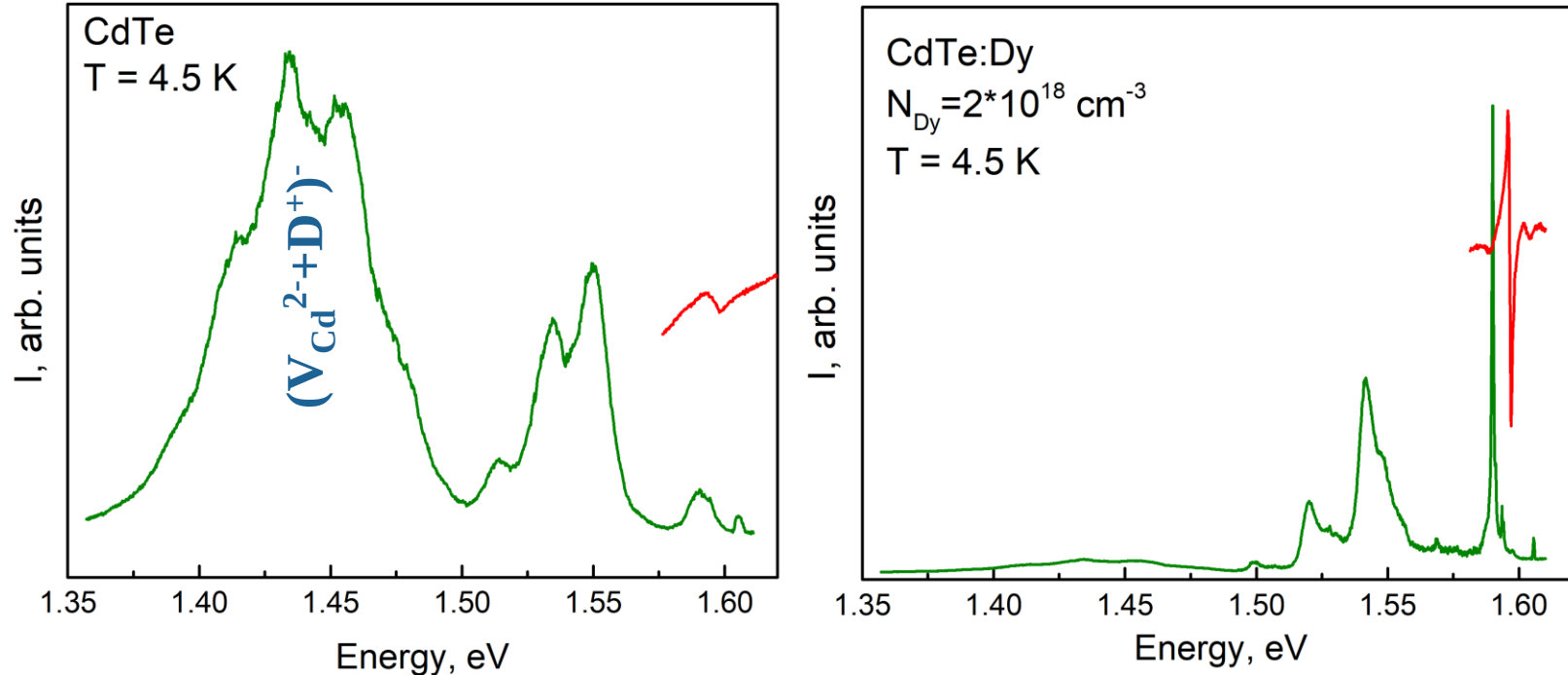
Визначення енергії іонізації (залягання) дефектних рівнів та встановлення їх природи.

ФЛ монокристалів CdTe:Dy при різних температурах



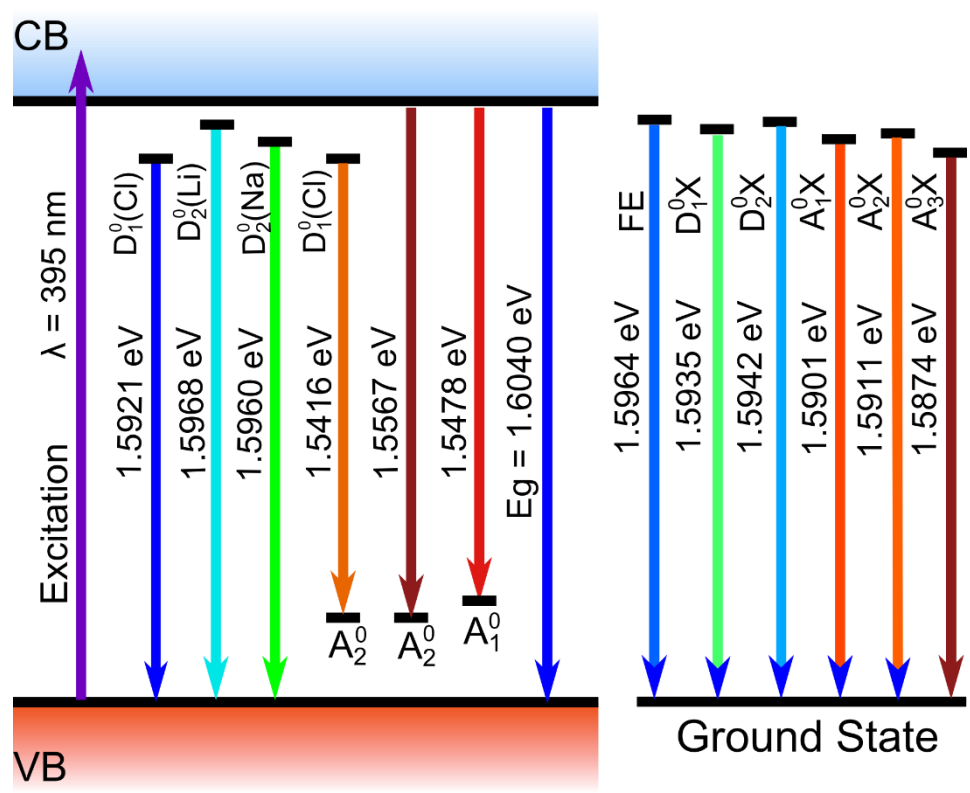
Спостерігаємо перерозподіл інтенсивностей смуг ФЛ, пов'язаних із донорно-акцепторними переходами та переходами вільні електрони-акцептор. Відбувається термічна іонізація донорних рівнів.

Порівняння спектрів ФЛ монокристалів CdTe та CdTe:Dy



Відсутність широких смуг в довгохвильовій області біля 1.45 eV, свідчить про відсутність у легованому кристалі донорно-акцепторних пар із участю комплексного акцепторного центру, а саме двократно-зарядженої вакансії кадмію та іонізованого донора, тобто $(V_{Cd}^{2-}+D^+)-$, які утворюються в областях кристалу, де присутні дислокації.

Енергетична схема випромінювальних переходів в кристалах CdTe:Dy



$$E_g = 1.6065 \text{ eV}$$

$$E(A_1) = E_C - 59 \text{ meV (Na}_{\text{Cd}})$$

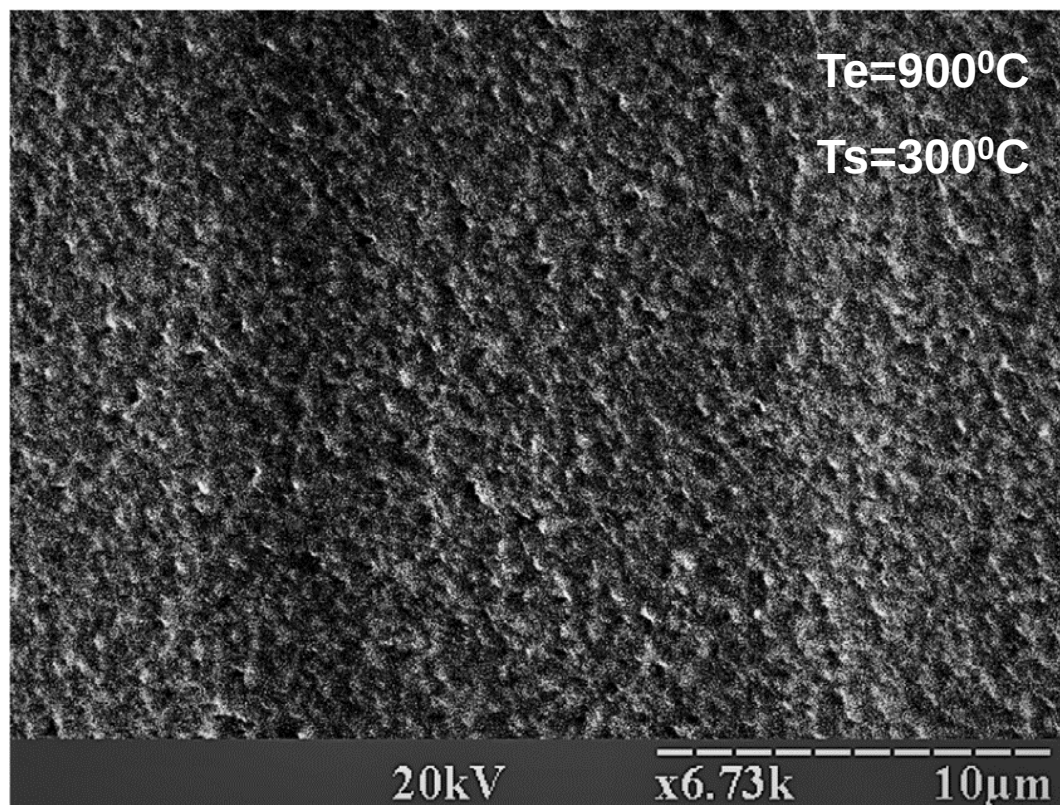
$$E(A_2) = E_C - 50 \text{ meV (V}_{\text{Cd}})$$

$$E(D_1) = E_V + 14.5 \text{ meV (Cl}_{\text{Cd}})$$

$$E(D_2) = E_V + 9.6 \text{ meV (Li}_i / \text{Na}_i)$$

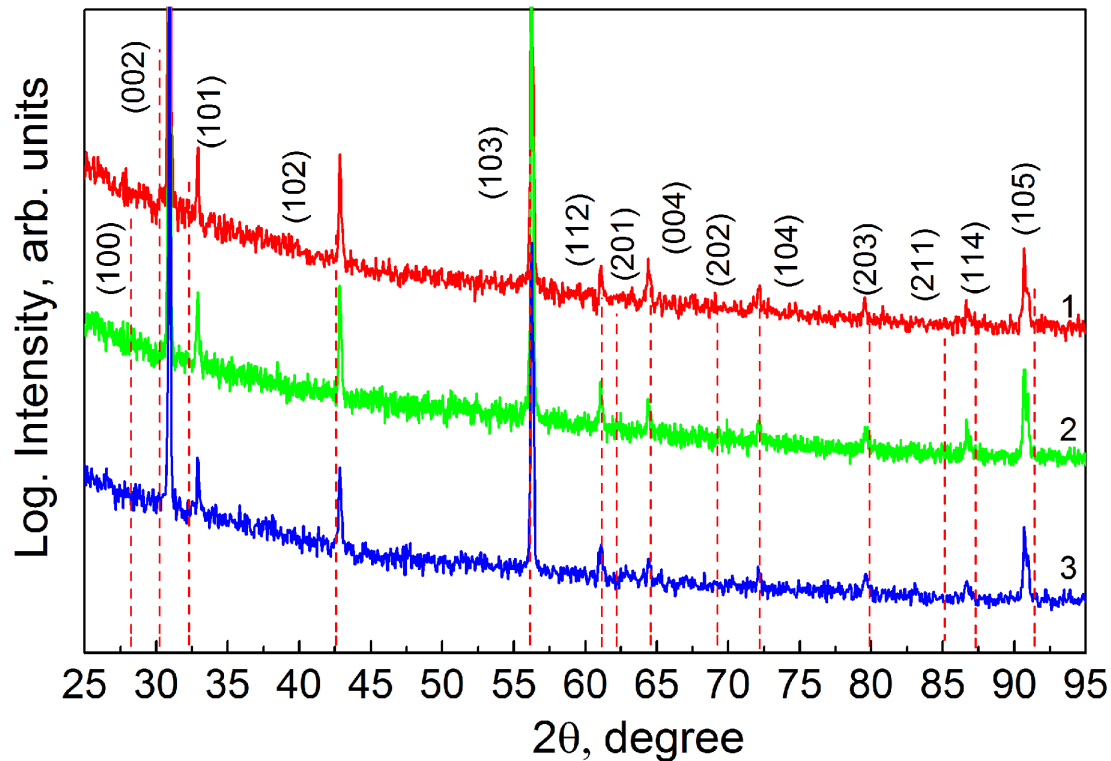
$$E(D_3) = E_V + 10.4 \text{ meV (Cd}_i)$$

Структурні дослідження тонких плівок CdS:Dy



**SEM зображення поверхні плівок CdS:Dy.
Дисперсія розмірів зерен становить 0.1÷1.0 мкм
Товщина плівок : d = 500 нм**

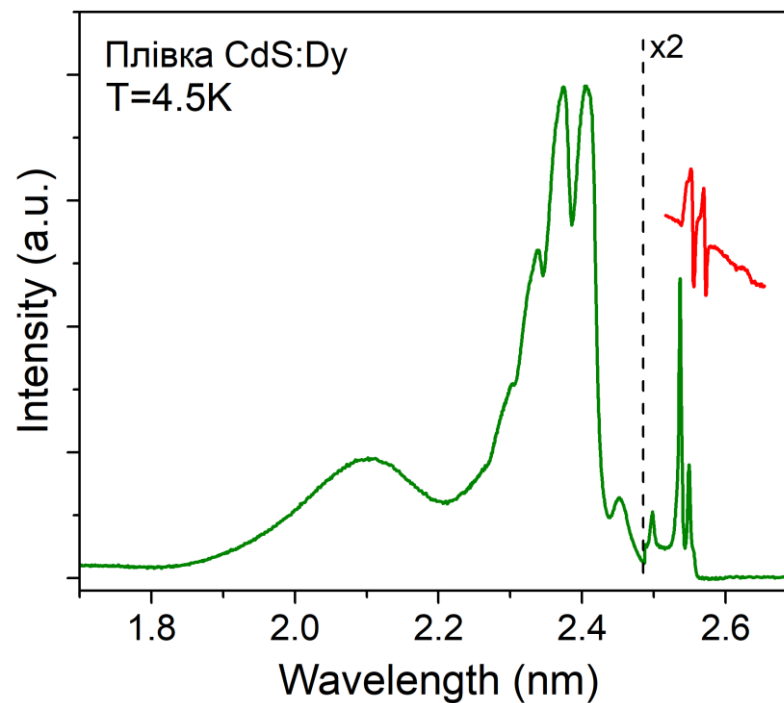
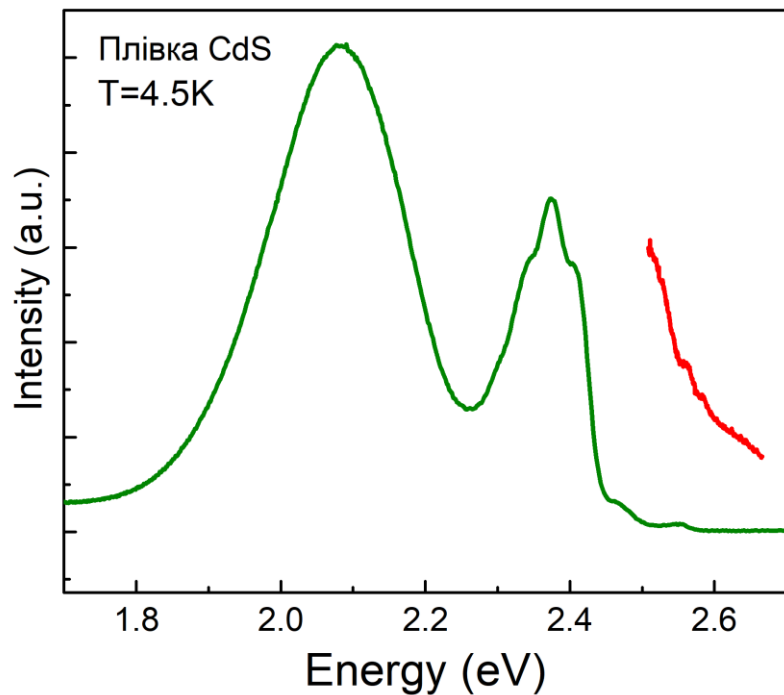
Плівки отримані методом термічного напилення у вакуумі при температурі випаровувача $T_e = 900^\circ\text{C}$ і при різних температурах скляної підкладки T_s :



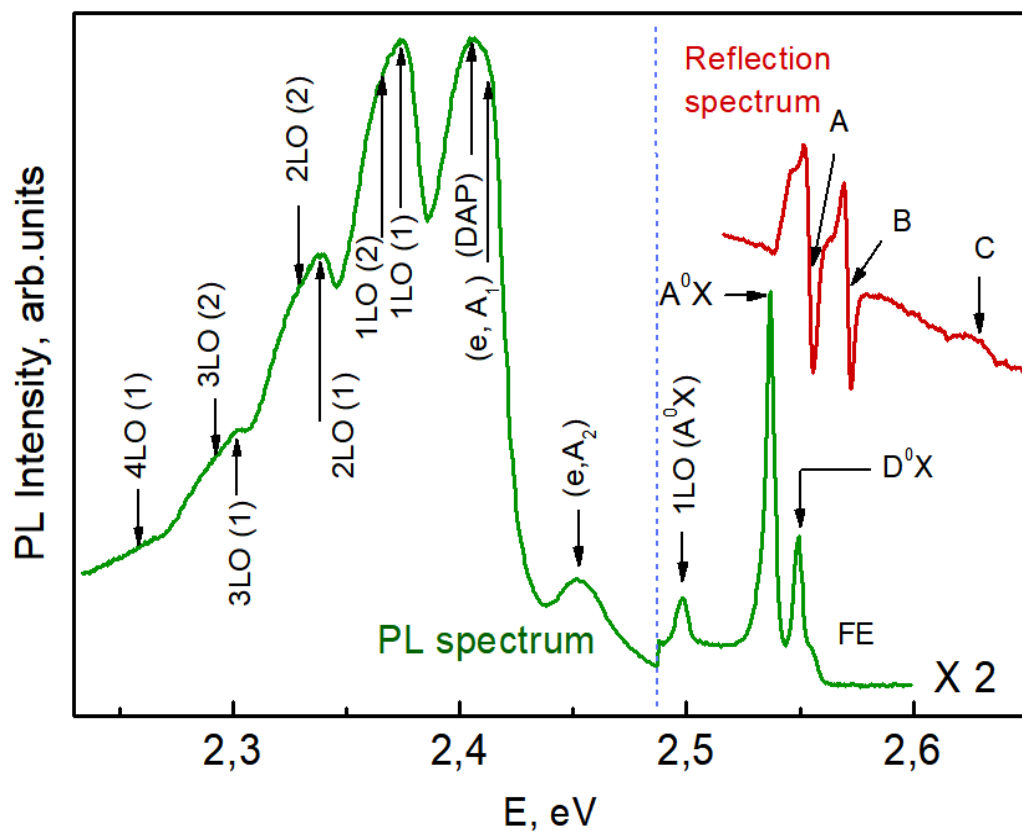
- 1 - $T_s = 300^\circ\text{C}$
- 2 - $T_s = 350^\circ\text{C}$
- 3 - $T_s = 400^\circ\text{C}$

Wurtzite phase
C-axis $\perp$ (002)

Порівняння спектрів ФЛ плівок CdS та CdS:Dy



Аналіз спектрів фотолюмінесценції плівок CdS:Dy



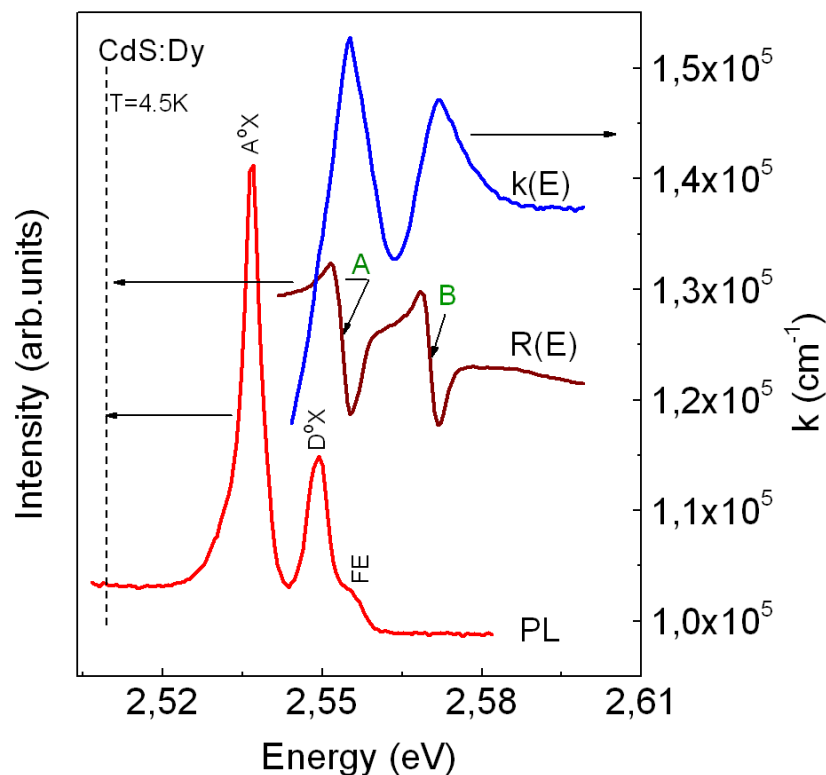
$$E_g^A = 2.5821 \text{ eV}$$

$$E_g^B = 2.5838 \text{ eV}$$

$$E_g^C = 2.5884 \text{ eV}$$

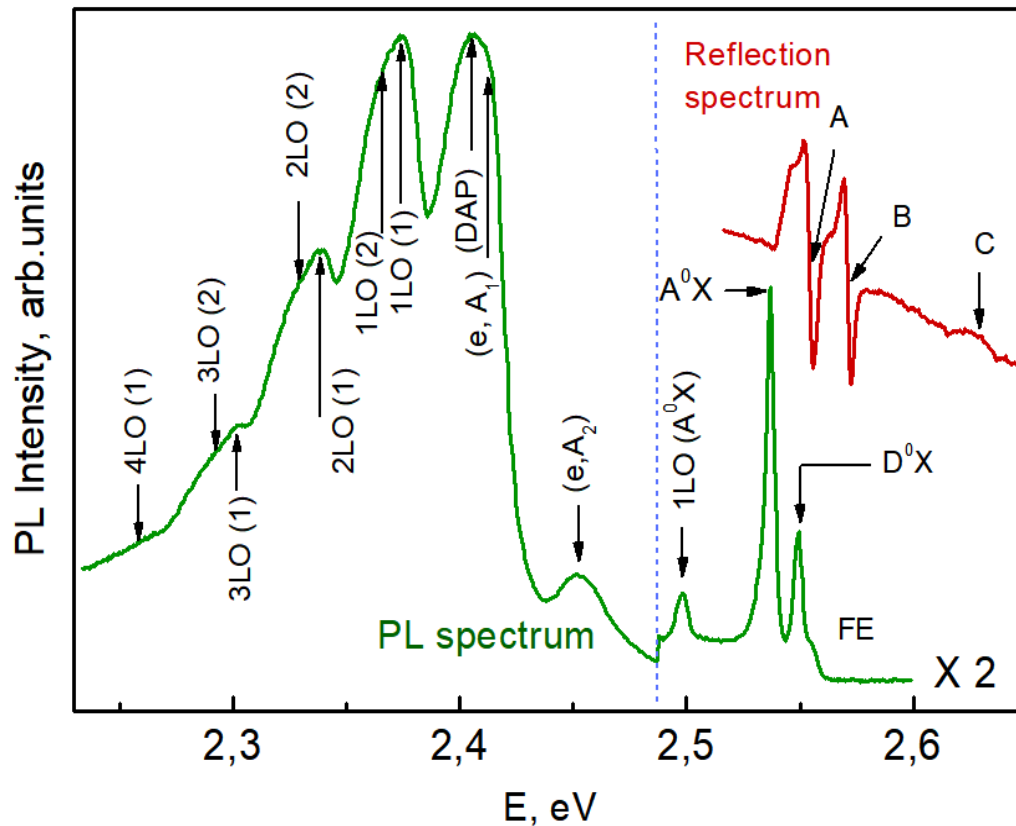
Визначення ширини забороненої зони та її розщеплення низькосиметричним кристалічним полем та в результаті спін-орбітальної взаємодії.

Екситонні фотолюмінесценція, відбивання та поглинання полікристалічних плівок CdS:Dy



Спектри фотолюмінесценції, відбивання та поглинання плівок CdS:Dy в екситонній області при $T=4.5\text{K}$. Спостерігаємо прояв вільних екситонів для полікристалічних плівок, отриманих на скляній підкладці !

Аналіз спектрів фотолюмінесценції плівок CdS:Dy

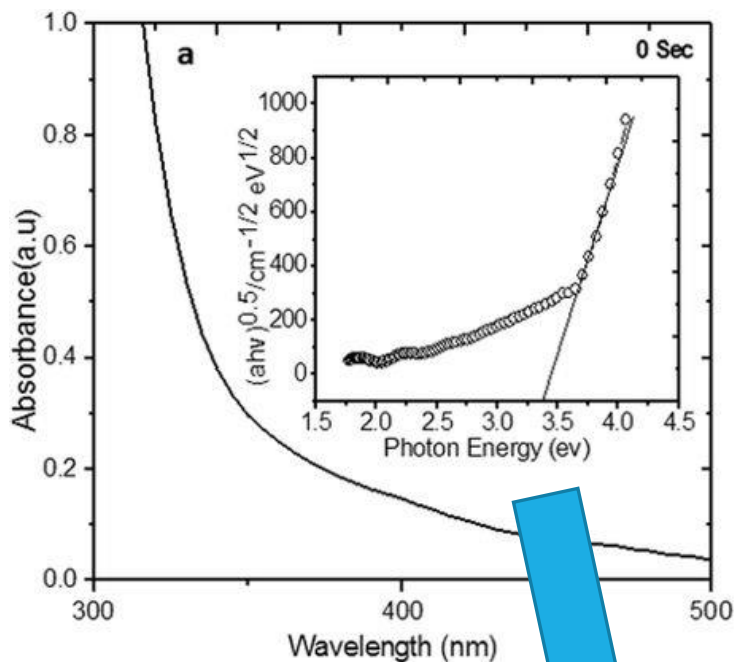


$$E(A) = E_V + 177 \text{ meV (Na}_{\text{Cd}})$$

$$E(D) = E_C - 29 \text{ meV (Cd}_i\text{)}$$

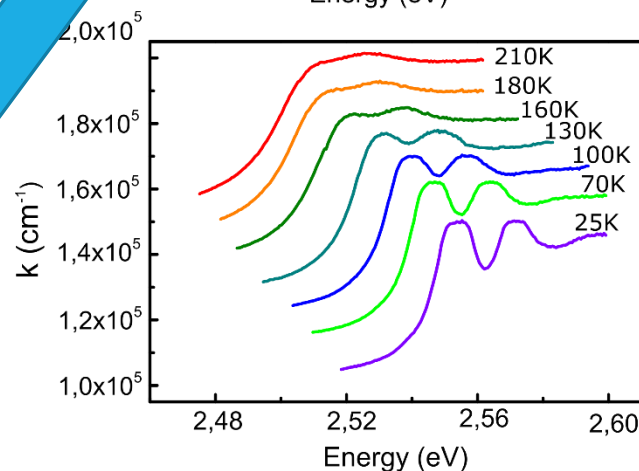
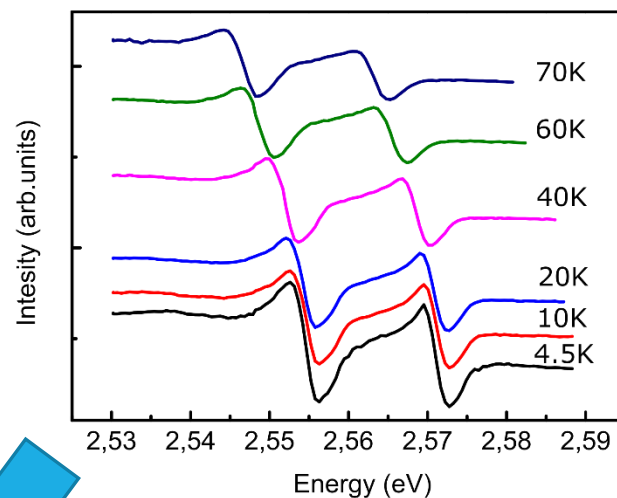
Визначення енергії іонізації дефектних станів та встановлення їх природи.

Визначення ширини забороненої зони в тонких плівках CdS:Dy



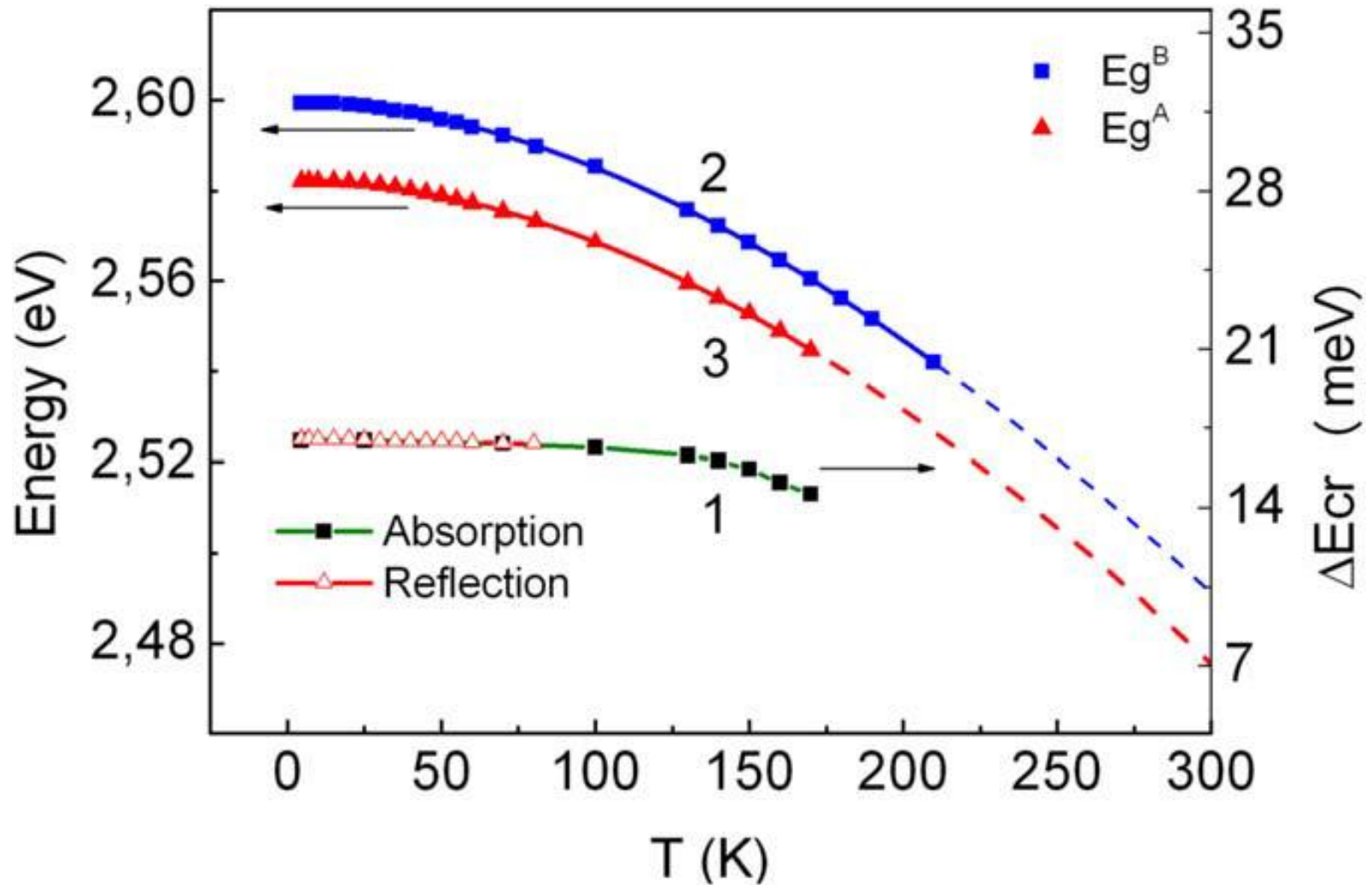
[Scientific Reports (Nature Group), v 6, N: 32355 (2016)]

BAND GAP



Спектри відбивання та поглинання тонких плівок CdS:Dy при різних температурах. Визначення ширини забороненої зони.

Температурна залежність ширини забороненої зони плівок CdS:Dy



ВИСНОВКИ

1. На прикладі диспрозію досліджено вплив легування рідкісноземельних елементів на оптичні властивості, а також дефектну структуру об'ємних монокристалів CdTe та тонких полікристалічних плівок CdS.
2. Виявлено покращення оптичної та кристалічної якості досліджуваних напівпровідникових матеріалів. Показано що це відбувається за рахунок суттєвого зменшення вакансій кадмію, комплексних акцепторних центрів, дислокацій та пресипітатів телуру і сірки. Окрім того, має місце також гетерування неконтрольованих домішкових атомів.
3. Встановлена природа дефектів в монокристалах CdTe і тонких плівках CdS, легованих атомами Dy та побудована енергетична схема випромінювальних переходів із участю різних донорних та акцепторних центрів.
4. Показано, що ширина забороненої зони (E_g) полікристалічних плівок CdS:Dy та монокристалів CdS співпадає, що дозволило обґрунтувати некоректність підходу визначення величини E_g шляхом апроксимації краю поглинання.
5. Отримані результати відкривають шлях до прориву в технології отримання тонких плівок високої оптичної і кристалічної якості на основі напівпровідників групи A^2B^6 та покращення їх транспортних характеристик. Це дозволить суттєво підвищити ефективність оптоелектронних пристроїв, розроблених на їх основі.

1. Yu.P. Gnatenko, A.P. Bukivskii et al, Effect of Dy-doping on photoluminescence properties of CdTe crystals and their defect structure, *Physica B: Condensed Matter*, 546, 2018, pp. 89-92.
2. Yu.S. Yeromenko, Yu.P. Gnatenko, A.P. Bukivskii et al, Photoluminescence of high optical quality CdS: Dy thin films deposited by close-spaced vacuum sublimation, *Journal of Luminescence*, 197, 2018, pp. 343-348.
3. Yu.P. Gnatenko, P.M. Bukivskii, A.P. Bukivskii et al, Temperature dependence of the band gap of high optical quality CdS: Dy thin films based on exciton spectra *Materials Research Express*, 5, No 12, 2018, p. 125902.
4. Yu.P. Gnatenko, Yu.S. Yeromenko, A.P. Bukivskii et al, Study of the Structural and Optical Properties of Dy Doped CdS Thin Films Deposited by Close-spaced Vacuum Sublimation, *Journal of Nano- and Electronic Physics*, 10, No 5, 2018, p. 05001.

Дякую за увагу!