

М.М.Сльотов<sup>1</sup>, О.М.Сльотов<sup>1</sup>, О.В. Кінзерська<sup>1</sup>, Т.М. Мазур<sup>2</sup>, І.В. Горічок<sup>3</sup>,  
М.П. Мазур<sup>2</sup>

## Джерела світла на основі гетероструктур CdTe/CdS/ZnS

<sup>1</sup>Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича, Чернівці, Україна, [m.slyotov@chnu.edu.ua](mailto:m.slyotov@chnu.edu.ua)

<sup>2</sup>Івано-Франківський національний технічний університет нафти і газу, Івано-Франківськ, Україна,  
[tetiana.mazur@nung.edu.ua](mailto:tetiana.mazur@nung.edu.ua)

<sup>3</sup>Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника, Івано-Франківськ, Україна

Встановлено оптимальні режими ізовалентного заміщення і вперше отримано гетероструктуру CdTe/CdS/ZnS, визначено головні параметри зонної структури складових гетерошарів і характеристики отриманих джерел випромінювання. Висока квантова ефективність  $\eta \approx 12-14\%$  поверхневого ZnS обумовлена ізовалентними домішками. Встановлено параметри зонної структури отриманих ізовалентно заміщених шарів CdS нетипової кубічної модифікації і ефективність  $\eta \approx 7-8\%$  їх люмінесценції. Випромінювання отриманих шарів локалізується у крайовій області матеріалу і формується міжзонними випромінювальними переходами і домінуючою анігіляцією зв'язаних екситонів.

**Ключові слова:** гетероструктура CdTe/CdS/ZnS, ізовалентне заміщення, джерела світла, висока квантова інтенсивність.

Подано до редакції 18.11.2023; прийнято до друку 12.03.2024.

## Вступ

Гетероструктури на основі CdTe і ZnS широко використовуються у твердотільній електроніці [1-2]. Виготовлені на їх основі за сучасними технологіями відповідні прилади застосовуються в оптоелектроніці і волоконній оптиці при формуванні фоточутливих пристроїв і джерел випромінювання [3-5]. Прямоzonність матеріалів сприяє високій ефективності генераційно-рекомбінаційних процесів, які зумовлюють відповідні властивості та характеристики джерел випромінювання. Необхідність подальшого покращення параметрів приладів робить актуальним питання розробки технологій і виготовлення джерел з високою ефективністю випромінювання. Для них залишається актуальним опанування короткохвильового діапазону [6-7]. Використання CdTe, як базового матеріалу сучасної твердотільної електроніки, зумовлює необхідність проведення технологічних і дослідницьких робіт по створенню нових приладів [8-10]. Принциповим при цьому постає питання варіації

спектрального діапазону створених на основі CdTe структур. Для цього при їх створенні важливими можуть бути широкозонні II-VI сполуки, зокрема CdS і ZnS [11-12]. Тому необхідним є розробка відповідної технології створення за їх участю відповідних гетероструктур (ГС) на основі телуриду кадмію і встановлення можливостей їх практичного використання. У даній роботі наводяться результати виготовлення ГС CdTe/CdS/ZnS і проведених досліджень властивостей їх випромінювання.

## I. Експеримент

### 1.1. Досліджувані зразки

Гетероструктури CdTe/CdS/ZnS отримувалися за методом ізовалентного заміщення (ІВЗ) [13-15]. Для їх формування використовувалися кристали CdTe електронної провідності (n-тип) величиною  $\sigma \approx 10^{-6} \cdot 10^{-12} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$  при  $T = 300 \text{ K}$ , які отримувалися за класичним методом Бріджмена [16]. Встановлено, що при вирощуванні ГС актуальним є проведення дифузії у замкненому об'ємі. Для цього

використовувалися кварцові ампули, у яких розташовувалися спеціально приготовлені підкладки CdTe і легуючі ізовалентні елементи S і Zn, рис. 1.

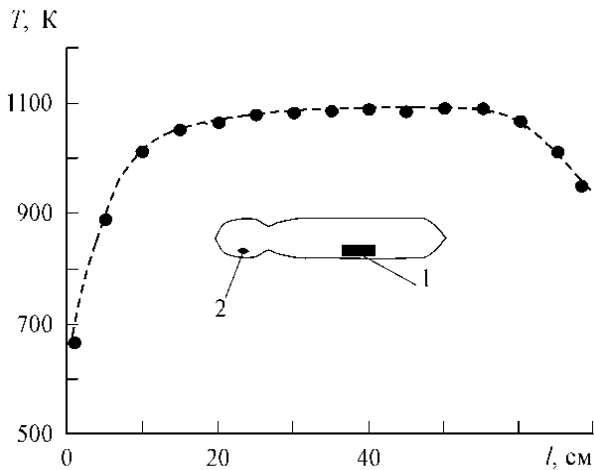
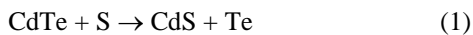


Рис. 1. Розподіл температури та положення ампул при отриманні дифузійних шарів.

1 – підкладки вихідного матеріалу, 2 – наважка.

Дифузія ізовалентних елементів S і Zn проводилася при температурі відпалу  $T_B \approx 850-950^\circ\text{C}$ . Зразки базового CdTe проходили попередню хіміко-механічну обробку за загально відомою технологією і ретельно відмивалися в проточній дистильованій і деіонізованій воді. Стан отриманої поверхні контролювався візуально під мікроскопом МБС-9 при збільшенні не менше за  $40\times$ . Зразок і наважка дифузанта розташовувалися на протилежних краях кварцової ампули, яка вакуумувалася понад  $10^{-4}$  Торр [17].

За встановленими режимами [14,18] відбувалися наступні реакції ізовалентного заміщення



Дифузія проводилася в ізотермічному режимі на температурному плато за повторними циклами. Тривалість відпалу становить  $t_a = 1-2$  години.

### 1.2. Методи досліджень

Досліджувалися оптичні властивості гетерошарів отриманої структури  $\beta\text{-CdTe/CdS/ZnS}$ . Для цього вивчалися оптичне пропускання  $T_\omega$ , відбивання  $R_\omega$  і фотолюмінесценція  $N_\omega$ . Проводилися комплексні вимірювання на універсальній спектральній установці, що дозволяло отримувати результати різних вимірювань при однакових експериментальних умовах. Установка складається із спектрального приладу МДР-23, фотоприймача ФЕП-79, системи синхронного детектування та джерела оптичного випромінювання. Для збудження фотолюмінесценції використовувався азотний лазер ЛГН-21 з  $\lambda_{\text{зб.}} = 0,337$  нм і ртутна лампа ПРК-4. Оптичні пропускання і відбивання проводилися при опроміненні спеціальною галогенною лампою ELC/C. Дослідження проводилися за класичними методиками вимірювань, а також за допомогою методу  $\lambda$ -

модуляції, що дозволяло отримувати диференційні спектри  $T'_\omega$ ,  $R'_\omega$ ,  $N'_\omega$  [16,18]. За ними визначено головні параметри енергетичної структури досліджуваних зразків.

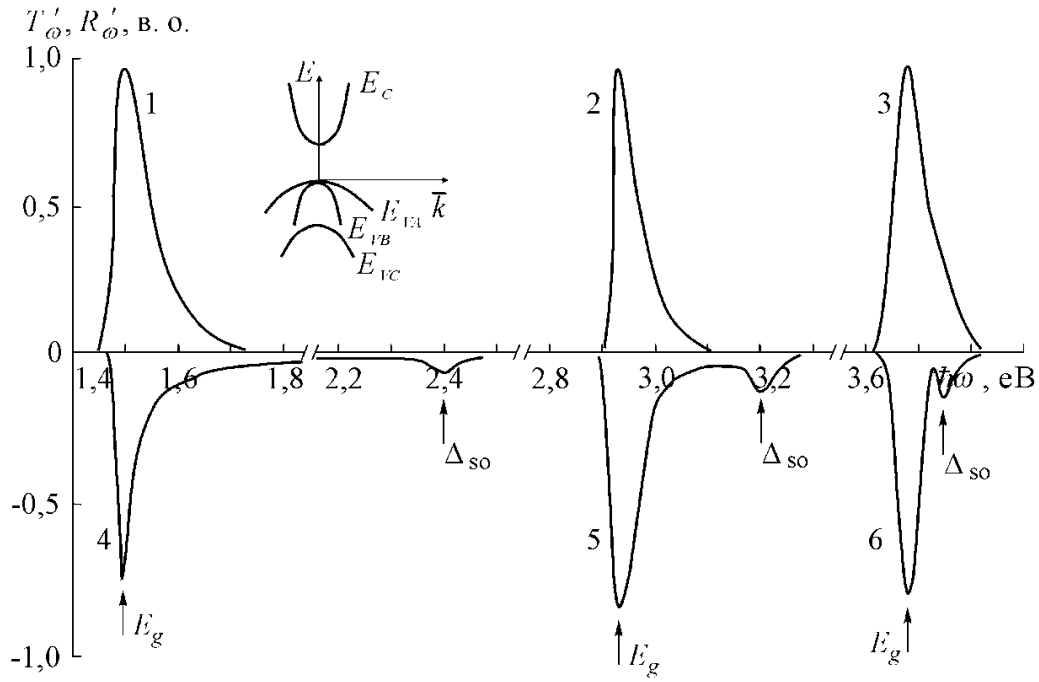
Спектральна установка калібрувалася за відомою методикою за випромінюванням еталонної лампи, що дозволяло при дослідженнях враховувати спектральну квантову чутливість установки  $S_\omega$ . Застосовані методики досліджень узгоджуються із загально відомими [16,19]. Тому дослідження дозволили також визначити можливості використання отриманих зразків на предмет створення на їх основі світловипромінюючих приладів.

## II. Результати та обговорення

Зазначені методи досліджень оптичних і люмінесцентних властивостей дозволили однозначно визначити оптимальні технологічні умови отримання складових шарів, визначити їх параметри і особливості, а головне їх властивості, з метою встановлення можливостей їх практичного використання. Вперше отримані ГС CdTe/CdS/ZnS формувалися методом ізотермічного відпалу у парах ізовалентних елементів за реакціями (1) і (2). Відповідно на спеціально підготовленій підкладці CdTe за відповідними режимами отримувалися гетерошари (ГШ) CdS, а у подальшому при винайдених умовах заміщення широкозонний ZnS. Визначено режими заміщення атомів базової речовини при рівноважних умовах. Це забезпечило отримання вперше складної комбінованої гетероструктури. Проведено комплексні дослідження оптичного поглинання  $T_\omega$  і відбивання  $R_\omega$  з використанням  $\lambda$ -модуляції і визначено базові параметри  $E_g$  та  $\Delta_{SO}$  їх енергетичної структури. Отримані значення для шарів CdTe і ZnS корелюють з відомими літературними даними. Проведено дослідження вперше отриманих шарів  $\beta\text{-CdS}$  нетипової кубічної модифікації у ГС CdTe/CdS/ZnS. За ними ширина забороненої зони  $\beta\text{-CdS}$  становить  $E_g = 2,92$  еВ і енергія спин-орбітального розщеплення  $\Delta_{SO} = 0,28$  еВ. Отримані оптичні спектри наведено на рис. 2.

За ними визначено основні характеристики зонної структури отриманих шарів. Для базових підкладок  $\beta\text{-CdTe}$  вони становлять  $E_g = 1,50$  еВ і  $\Delta_{SO} = 0,90$  еВ, що відповідає загально відомим значенням [8]. Отримані методом ІВЗ ГШ  $\beta\text{-ZnS}$  характеризуються узгодженими з літературними джерелами параметрами  $E_g = 3,68$  еВ і  $\Delta_{SO} = 0,072$  еВ [20]. Кореляція визначених параметрів зонної структури з відомими значеннями свідчить про належний рівень технологічного процесу отримання досліджуваних гетерошарів.

Важливим для практичного використання отриманих методом ІВЗ матеріалів є висока квантова ефективність  $\eta$  випромінювання. Для отриманих поверхневих ГШ ZnS величина квантової ефективності становить  $\eta = 12-14\%$ . Визначене за однакових умов досліду значення  $\eta$  для широко використовуваних кубічних кристалів ZnS становить



**Рис. 2.** Диференційні спектри оптичного пропускання  $T'_\omega$  (1, 2, 3) і відбивання  $R'_\omega$  (4, 5, 6), напівпровідника CdTe (1, 4), плівок CdS (2, 5) і ZnS (3, 6). На вставках - зона структура кубічної модифікації кристалів.

$\eta = 1-2\%$ . Істотна відмінність  $\eta$  вказує на принципову важливість методу ІВЗ при виготовленні ГС CdTe/CdS/ZnS.

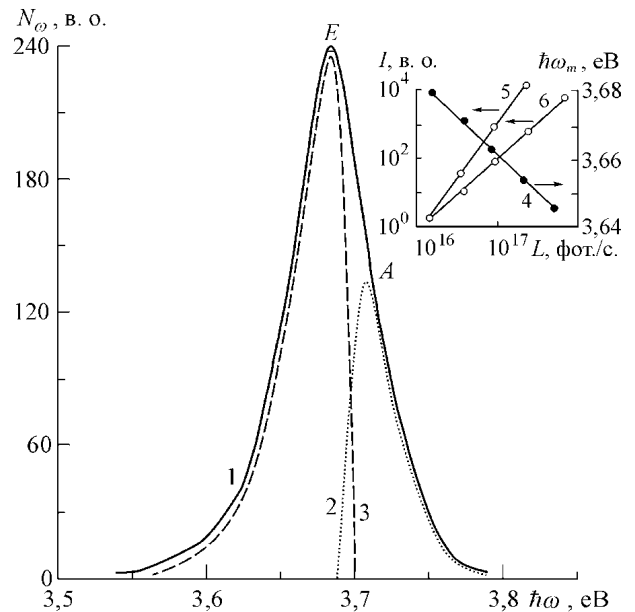
Спектр люмінесценції поверхневих ГШ  $\beta$ -ZnS охоплює широкий діапазон енергій фотонів  $\Delta\hbar\omega \approx 3.53-3.78$  еВ з максимумом при  $\hbar\omega_m = 3,64$  еВ. Крива випромінювання ГШ  $\beta$ -ZnS є асиметричною смугою. Вона охоплює як область енергій фотонів  $\hbar\omega > E_g$  ( $E_g = 3,66$  еВ), так і  $\hbar\omega \leq E_g$ . Розглянемо характерні особливості.

У діапазоні  $\hbar\omega > E_g$  спектральний розподіл випромінювання експериментальної кривої добре апроксимується відомим аналітичним виразом для міжзонних переходів вільних носіїв заряду [20,21].

$$N_\omega \sim (\hbar\omega)^2 \sqrt{\hbar\omega - E_g} \exp\left(-\frac{\hbar\omega - E_g}{kT}\right) \quad (3)$$

де  $k$  – стала Больцмана,  $T$  – температура. До того ж, випромінювання характеризується незалежністю положення максимуму спектра випромінювання  $\hbar\omega_m$  від інтенсивності фотозбудження  $L$  (при його зміні на чотири порядки). Також важливим є подібність температурної залежності  $\hbar\omega_m$  до  $E_g(T)$ . Виявлені особливості випромінювання в області  $\hbar\omega > E_g$  є підтвердженням формування випромінювання ГШ  $\beta$ -ZnS внаслідок міжзонної рекомбінації вільних носіїв заряду.

Аналіз і співставлення експериментальної кривої випромінювання і розрахованої за виразом (3) складової дозволяє виявити другу складову спектра у діапазоні  $\hbar\omega \leq E_g$ . Вона однозначно виявляє себе при дослідженнях за модуляційною спектроскопією [19].



**Рис. 3.** Спектр фотолюмінесценції гетерошарів  $\beta$ -ZnS структури CdTe/CdS/ZnS.  $T = 300$  К.

Вставка – залежності положення максимуму смуги  $E$  від рівня збудження  $L$  (4) та інтенсивності випромінювання  $I$  від  $L$  (5), залежність інтенсивності міжзонного випромінювання від  $L$  (6).

Максимум смуги  $E$  припадає на  $\hbar\omega_m = 3,64$  еВ. Для випромінювання характерні наступні властивості: 1) інтенсивність  $I$  смуги з рівнем збудження  $L$  змінюється за законом  $I \sim L^{1,5}$ ; 2) при збільшенні  $L$  максимум зміщується в область менших енергій фотонів  $\hbar\omega$ . Такі властивості характерні для випромінювання екситонів [22,23]. Зазначене наведено на вставці на рис 3. Також вказано

експериментальну залежність  $I \sim L^{1.0}$  для міжзонних переходів.

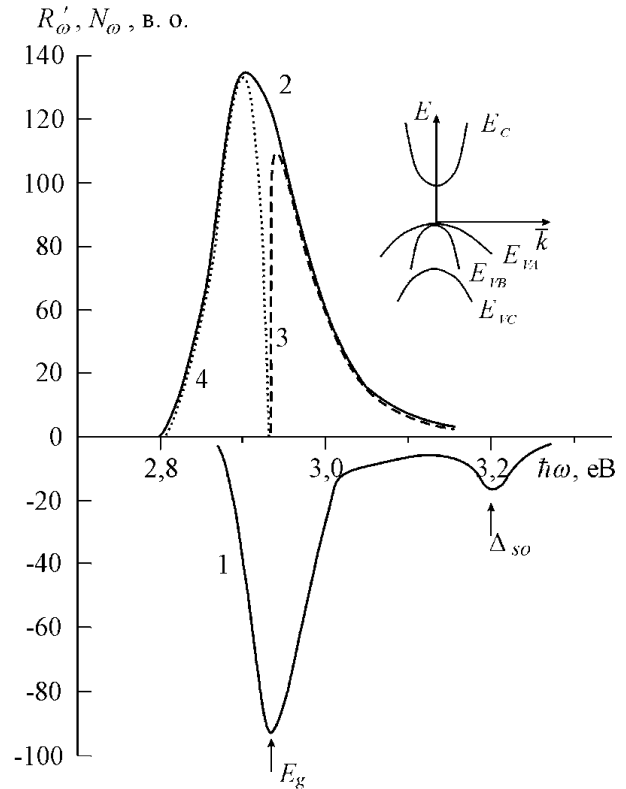
Зазначимо, що наявність високоефективного екситонного випромінювання скоріше за все обумовлена процесами ізовалентного заміщення при формуванні кристалічної ґратки ZnS. Відповідно до рівняння (3) атоми базової сполуки заміщуються не повністю і при вмісті залишкових атомів до 0,001% вони є ізовалентним домішками. Відповідно до їх властивостей на них локалізуються екситони, а тому має місце випромінювання екситонів, локалізованих на ізовалентних домішках з відповідними їх властивостями. Головні з них є висока температурна стійкість [22, 23] і висока квантова ефективність  $\eta = 12-14\%$  випромінювання [13, 24].

За однакових умов досліду випромінювання типових кубічних кристалів ZnS дають  $\eta = 1-2\%$ , а також характеризуються спектром у діапазоні  $\Delta\hbar\omega \approx 2,2-3,2$  еВ і максимумом при  $\hbar\omega_m = 2,75$  еВ [24]. Тому встановлення умов вирощування складових ГС CdTe/CdS/ZnS вперше методом ІВЗ і визначення їх базових параметрів і властивостей є важливим.

Важливим для поступового утворення досконалої кристалічної ґратки ZnS є отримання перехідного шару CdS. Методом ІВЗ вперше отримано гетерошари  $\beta$ -CdS нетипової кубічної модифікації. Вони характеризуються стабільністю визначених властивостей. Саме метод ІВЗ робить можливим отримання вказаної модифікації на відміну від типової для цієї сполуки гексагональної ґратки. Для  $\beta$ -CdS в області енергій фотонів  $\hbar\omega \sim E_g$  спостерігається спектр випромінювання з максимумом на  $\hbar\omega_m = 2,9$  еВ. Воно формується двома складовими в областях енергій фотонів  $\hbar\omega > E_g$  і  $\hbar\omega < E_g$ , рис. 4.

Їх наявність підтверджується дослідженнями диференціальних спектрів, а також відповідними розрахунками за методом Алєнцева-Фока [23]. Складова при  $\hbar\omega > E_g$  характеризується типовими для міжзонної рекомбінації властивостями, як і випадку шарів  $\beta$ -ZnS. Її форма добре апроксимується аналітичним виразом (3). Для смуги у діапазоні  $\hbar\omega < E_g$  спостерігаються асиметричність форми, величина енергії зв'язку  $E_g - \hbar\omega_m \approx 0,03$  еВ, а також залежність інтенсивності у максимумі за  $I \sim L^{1.5}$  та його положення від  $L$ . Вони є типовими для випромінювання екситонів [23,25].

Таким чином, випромінювання шарів нетипової кубічної модифікації  $\beta$ -CdS спостерігається у їх крайовій області. Воно характеризується високою інтенсивністю з  $\eta = 7-8\%$ . Такі властивості визначаються процесами росту шарів при їх отриманні методом ІВЗ. Залишкові атоми підґратки телуру з підкладки  $\beta$ -CdTe є визначальними для формування випромінювальних властивостей  $\beta$ -CdS.



**Рис. 4.** Спектри диференційного відбивання (крива 1) та звичайної фотолюмінесценції (крива 2) гетерошарів  $\beta$ -CdS/ $\beta$ -ZnS.

Крива 3 – складова випромінювання, що формується міжзонними випромінювальними переходами, а крива 4 – екситонна складова смуга люмінесценції. На вставці – структура енергетичних зон, притаманна кубічній модифікації кристалічної ґратки.

## Висновки

Таким чином, заміщення компонентів базової сполуки CdTe ізовалентними речовинами Cd та S при відповідних температурних і часових режимах дозволяє отримувати подвійну гетероструктуру CdTe/CdS/ZnS. Складові гетерошари характеризуються високою структурною досконалістю, що підтверджується люмінесценцією з квантовою ефективністю  $\eta = 12-14\%$  для  $\beta$ -ZnS і  $\eta = 7-8\%$  для  $\beta$ -CdS. Визначено параметри зонної структури отриманих шарів  $\beta$ -CdS нетипової кубічної модифікації кристалічної ґратки  $E_g = 2,92$  еВ і  $\Delta_{s0} = 0,28$  еВ. Випромінювання вирощених гетерошарів формується міжзонними переходами вільних носіїв заряду в області енергій фотонів  $\hbar\omega \geq E_g$  і анігіляцією зв'язаних екситонів при  $\hbar\omega \leq E_g$ . На основі гетерошарів  $\beta$ -ZnS можливе отримання джерел випромінювання з високою інтенсивністю у короткохвильовій області  $\hbar\omega = 3,5-3,8$  еВ і максимумом при  $\hbar\omega_m = 3,64$  еВ.

**Сльотов М.М.** – професор, доктор фізико-математичних наук, професор кафедри оптики та видавничо-поліграфічної справи;  
**Сльотов О.М.** – доктор технічних наук, асистент кафедри електроніки та енергетики;  
**Кінзерська О.В.** – кандидат фізико-математичних наук, асистент кафедри фізики напівпровідників та наноструктур;

**Мазур Т.М.** – доктор філософії, доцент кафедри загальної та прикладної фізики;  
**Горічок І.В.** – доктор фізико-математичних наук, професор кафедри фізики і хімії твердого тіла;  
**Мазур М.П.** – кандидат фізико-математичних наук, доцент, директор Інституту архітектури, будівництва та енергетики.

- [1] A. Sadao Properties of Semiconductor Alloys: Group-IV, III-V and II-VI Semiconductors. (New Jersey: Wiley, 2009).
- [2] T.M. Mazur, M.M. Slyotov, V.V. Prokopiv, O.M. Slyotov, M.P. Mazur, *Light emitters based on II-VI chalcogenides with nanostructured surface*, Molecular Crystals and Liquid Crystals, 752(1), 95 (2023); <https://doi.org/10.1080/15421406.2022.2091276>.
- [3] O. Ermakov Applied optoelectronics. (M.: Tekhnosfera, 416, 2004).
- [4] M. Slyotov, T. Mazur, V. Prokopiv, Oleksii Slyotov, Myroslav Mazur, *Sources of optical radiation based on ZnTe/ZnSe/ZnS heterostructures*, Materials Today: Proceedings, 62, 5763 (2022); <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.03.476>.
- [5] H. Nykyforchyn, V. Kyryliv, O. Maksymiv, V. Kochubei, R. Boyko, V. Dovhnyk, *Wear resistance of the surface nanocrystalline structure under an action of diethyleneglycol medium*. Applied Nanoscience, 9(5), 1085 (2019); <https://doi.org/10.1007/s13204-018-0690-3>.
- [6] A.N. Georgobiani and M.K. Sheinkman, Physics of A2B6 compounds (M. Mir, 320, 1986)
- [7] T. Mazur, M. Mazur, M. Halushchak, *Surface-Barrier CdTe Diodes for Photovoltaics*, Journal of Nano- and Electronic Physics, 15(2), 02004-1 (2023); [https://doi.org/10.21272/jnep.15\(2\).02006](https://doi.org/10.21272/jnep.15(2).02006).
- [8] D.V. Korbutyak, S.V. Melnichuk, E.V. Korbut, & M.M. Borisyuk, Cadmium telluride: impurity-defect states and detector properties (Ivan Fedorov: Kyiv, 198, 2000).
- [9] I.V. Gorichok, P.M. Fochuk, Y.V. Verzhak, T.O. Parashchuk, D.M. Freik, O.E. Panchuk, ... & R.B. James, *Compensation mechanism of bromine dopants in cadmium telluride single crystals*, Journal of Crystal Growth, 415, 146 (2015); <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2014.11.005>.
- [10] B. Naidych, T. Parashchuk, I. Yaremiy, M. Moysenyenko, O. Kostyuk, O. Voznyak, ... & L. Nykyruy, *Structural and thermodynamic properties of Pb-Cd-Te thin films: Experimental study and DFT analysis*, Journal of Electronic Materials, 50, 580 (2021); <https://doi.org/10.1007/s11664-020-08561-5>.
- [11] R. Ahiska, D. Freik, T. Parashchuk, & I Gorichok, *Quantum chemical calculations of the polymorphic phase transition temperatures of ZnS, ZnSe, and ZnTe crystals*, Turkish Journal of Physics, 38(1), 125 (2014); <https://doi.org/10.3906/fiz-1301-7>.
- [12] Y. P. Saliy, L. I. Nykyruy, R. S. Yavorskyi, & S. Adamiak, *The surface morphology of CdTe thin films obtained by open evaporation in vacuum*, Journal of nano- and electronic physics, 9(5) (2017); [https://doi.org/10.21272/jnep.9\(5\).05016](https://doi.org/10.21272/jnep.9(5).05016).
- [13] V.I. Fistul, Atoms of dopants in semiconductors (state and behavior), (Fizmatlit: Moskva, 432, 2004).
- [14] T. Mazur, V. Prokopiv, L. Turovska, *Quasi-chemistry of intrinsic point defects in cadmium telluride thin films*, Molecular Crystals and Liquid Crystals, 671(1), 85 (2018); <https://doi.org/10.1080/15421406.2018.1542088>.
- [15] M. M. Slyotov, A. M. Slyotov, *The sources of radiation in the short-wave range on the basis of II-VI heterolayers*, Journal IAPGOS, 4(4), (2018).
- [16] Yu.V. Vorobiev, V.I. Dobrovolsky, V.I. Stryha, Semiconductor research methods. (Vyshcha schola: Kyiv, 232, 1988).
- [17] S.V. Bulyarskiy, V.I. Fistul, Термодинаміка і кінетика взаємодії дефектів в полупровідниках. (М. Наука. Fizmatlit, 352, 1997).
- [18] T. M. Mazur, M. M. Slyotov, O. M. Slyotov, M. P. Mazur, *Light Emitters Based on CdTe Doped with Isovalent Impurities*, Physics and chemistry of solid state, 23(2), 317 (2022); <https://doi.org/10.15330/pcss.23.2.317-321>.
- [19] V.P. Makhniy, M.M. Slyotov, E.V. Stets, I.V. Tkachenko, V.V. Gorley, P.P. Horley, *Application of modulation spectroscopy for determination of recombination center parameters*, Thin Solid Films, 450, 222 (2004).
- [20] Gavrilenko V.I, Grekhov A.M., Korbutyak D.V., Litovchenko V.G. Optical properties of semiconductors. Directory (Naukova Dumka, Kyiv, 608, 1987).
- [21] V.P. Gribkovsky, The theory of absorption and emission of light in semiconductors (Science and technology, Minsk, 464, 1975).
- [22] Ya.E. Pokrovsky, Radiative recombination in semiconductors (M. Science, 304, 1972)
- [23] Era Koh, D.W. Langer, *Luminescence of ZnSe near the band edge under strong laser light excitation*. J. Luminescence, 1-2, 514 (1970)
- [24] S. Zi, Physics of semiconductor devices (M. Mir, 352, 1984).
- [25] P. Yu, M. Cardona, Fundamentals of semiconductor physics (M. Fizmatlit, 560, 2002).

M.M. Slyotov<sup>1</sup>, O.M. Slyotov<sup>1</sup>, O.V. Kinzerska<sup>1</sup>, T.M. Mazur<sup>2</sup>, I.V. Gorichok<sup>3</sup>,  
M.P. Mazur<sup>2</sup>

## Light sources based on CdTe/CdS/ZnS heterostructures

<sup>1</sup>*Yuri Fedkovich Chernivtsi National University, Chernivtsi, Ukraine, [m.slyotov@chnu.edu.ua](mailto:m.slyotov@chnu.edu.ua)*

<sup>2</sup>*Ivano-Frankivsk National Technical University of Oil and Gas Ivano-Frankivsk, Ukraine, [tetiana.mazur@nung.edu.ua](mailto:tetiana.mazur@nung.edu.ua)*

<sup>3</sup>*Vasyl Stefanyk Precarpathian National University, Ivano-Frankivsk, Ukraine*

The optimal modes of isovalent substitution and the CdTe/CdS/ZnS heterostructure obtained for the first time were established, the main parameters of the band structure of the constituent heterolayers and the characteristics of the obtained radiation sources were determined. The high quantum efficiency  $\eta \approx 12-14\%$  of surface ZnS is caused by isovalent impurities. The band structure parameters of the obtained isovalently substituted CdS layers of atypical cubic modification and their luminescence efficiency of  $\eta \approx 7-8\%$  were established. The emission of the resulting layers is localized in the edge region of the material and is formed by interband emitting transitions and the dominant annihilation of bound excitons.

**Keywords:** CdTe/CdS/ZnS heterostructure, isovalent substitution, light sources, high quantum intensity.