

**НАЦІОНАЛЬНИЙ АЕРОКОСМІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ІМ. М.Є. ЖУКОВСЬКОГО
«ХАРКІВСЬКИЙ АВІАЦІЙНИЙ ІНСТИТУТ»
МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ «ЛЬВІВСЬКА ПОЛІТЕХНІКА»
МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ**

*Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису*

ОЛІЙНИК СЕРГІЙ ВОЛОДИМИРОВИЧ

УДК 537.226 : 621.315.592

**ДИСЕРТАЦІЯ
ФІЗИЧНІ ОСНОВИ ФОРМУВАННЯ ЕЛЕКТРИЧНИХ ТА
ФОТОЕЛЕКТРИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ КРИСТАЛІВ А^{ІІ}В^{VI} І
ЕЛЕКТРИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ БАГАТОКОМПОНЕНТНИХ
ПОКРИТТІВ**

01.04.07 – фізика твердого тіла

Подається на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

С.В. Олійник

підпис

Ініціали та прізвище дисертанта

Науковий консультант:
доктор технічних наук,
професор Чугай Олег Миколайович

Харків – 2023

АНОТАЦІЯ

Олійник С.В. Фізичні основи формування електричних та фотоелектричних властивостей кристалів $A^{II}B^{VI}$ і електричних властивостей багатокомпонентних покриттів. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 01.04.07 – Фізика твердого тіла. – Національний аерокосмічний університет ім. М.Є. Жуковського «Харківський авіаційний інститут» МОН України; Національний університет “Львівська політехніка” МОН України, Харків, 2023.

Дисертаційна робота присвячена проблемі розроблення фізичних основ формування електричних та фотоелектричних властивостей високоомних кристалів $A^{II}B^{VI}$, а також електричних властивостей покриттів WC і високоентропійного сплаву Ti-V-Zr-Nb-Hf.

Розроблено комплекс нових методів дослідження, що охоплюють різні складові технологій приготування високоомних кристалів.

Встановлено закономірні зміни дійсної та уявної частин низькочастотної діелектричної проникності в межах усього об'єму кристалічних злиwkів $Cd_{1-x}Zn_xTe$ та ZnSe.

Встановлені особливості фотодіелектричного ефекту та координатно-частотних залежностей комплексної діелектричної проникності в кристалах ZnSe пояснюються поступовою зміною системи точкових дефектів вздовж напрямку їх росту внаслідок відхилення складу кристала від стехіометричного.

Встановлені особливості координатних розподілів низькочастотної комплексної діелектричної проникності в злитку $Cd_{1-x}Zn_xTe$ з застосуванням вейвлет-аналізу пояснено змінами системи електрично активних точкових дефектів, які пов'язані з вакансіями Cd та міжвузловими атомами Te. Виявлено ознаки осьової симетрії радіальних розподілів Zn і Cd у початковій області злиwку $Cd_{1-x}Zn_xTe$.

Встановлено кореляцію низькочастотних складових діелектричної проникності з енергетичною роздільною здатністю детекторів гамма-випромінювання.

Апробовано модифікацію метода скануючої фотодіелектричної спектроскопії при додатковому збудженні кристалів $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ білим світлом.

Встановлено, що легування атомами Cr з концентрацією 10^{18} см^{-3} чинить суттєвий вплив на низькочастотні діелектричні властивості вирошених з розплаву кристалів ZnSe.

Встановлено, що легування Ві з концентрацією 10^{-3} мас.% та високотемпературний відпал у водневій атмосфері обумовлюють сильну дисперсію комплексної діелектричної проникності кристалів CdWO_4 в низькочастотній області. Це пояснено утворенням кластерів власних точкових дефектів за участю вакансій кисню V_o або домішкових атомів Ві.

Встановлено, що індукована локальним деформуванням кристалів $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ та ZnSe неоднорідність електрофізичних та фотоелектричних властивостей обумовлена не лише створеними цією дією дефектами та пружними полями, але і початковою системою дефектів. Шліфування, полірування та сколювання з хімічною поліровкою кристалів $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ та ZnSe призводять до суттєвих змін спектральної залежності діелектричних їх параметрів. Це зумовлено зміною дефектної структури і внутрішніх фізичних полів.

Отримано та досліджено нові композитні матеріали на основі кристалів $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ та ZnSe. Встановлено, що зі зростанням частоти електричного поля у діапазоні (10 – 1000) Гц збільшується величина діелектричної проникності композитів з кристалітами $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$. В низькочастотному діапазоні комплексна діелектрична проникність композитних матеріалів з кристалітами $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ або ZnSe порівняно з чистою епоксидною смолою відзначається значною чутливістю до слабого немонохроматичного фотозбудження інтенсивністю (10 – 100) мВт/см². Спектральні залежності

приростів обох частин комплексної діелектричної проникності композитів з кристалітами ZnSe мають максимум ~ 700 нм, що не характерно для кристалів ZnSe. Встановлено, що в низькочастотному діапазоні вплив рентгенівського випромінювання 200 мР/год на зразки композитного матеріалу на основі кристалітів ZnSe(Al) приводить до помітних змін їх комплексної діелектричної проникності. Отримані результати пояснено впливом приповерхневих локалізованих станів носіїв заряду кристалітів.

Встановлено, що потік іонізуючого випромінювання ізотопу ^{137}Cs дуже низької експозиційної потужності дози до 700 мкР/годину істотно впливає на комплексну діелектричну проникність кристалів $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ у низькочастотній області і не призводить до змін їх електроопору постійному струму. Це пов'язується в першу чергу із реакцією зв'язаних носіїв заряду на дію високоенергетичних квантів електромагнітного випромінювання.

Встановлено, що НВЧ – відпал кристалів $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ з аномально високим початковим значенням комплексної діелектричної проникності при частоті 2,45 ГГц та середній потужності 100 Вт тривалістю не більше 10 хвилин призводить до суттєвої зміни їх комплексної діелектричної проникності і енергій локалізованих станів. Значна дисперсія комплексної діелектричної проникності таких кристалів обумовлена стрибковою електропровідністю.

Встановлено ефект «малих доз» для кристалів $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ в області експозиційних доз рентгенівського випромінювання (0 – 60) Р.

Встановлена кореляція макроскопічної неоднорідності електрофізичних властивостей нітридних покриттів на основі високоентропійного сплаву Ti-V-Zr-Nb-Hf з щільністю включень, які виникли при формуванні покриттів.

Виявлено кореляційний зв'язок мікротвердості зі сталою кристалічної решітки та областю когерентного розсіювання рентгенівських промінів багатокomпонентних покриттів на основі WC.

Наукова новизна отриманих результатів.

1. Розроблено новий метод вимірювання в змінному електричному полі питомого електроопору високоомних матеріалів з урахуванням дисперсії комплексної діелектричної проникності та модифікацію метода скануючої фотодіелектричної спектроскопії, що забезпечує визначення енергетичного положення локалізованих станів носіїв заряду в розширеному на 0,1 еВ інтервалі енергій.

2. Вперше встановлено та надано пояснення закономірним змінам дійсної та уявної частин низькочастотної діелектричної проникності в межах усього об'єму кристалічних зливків $Cd_{1-x}Zn_xTe$ та $ZnSe$. Аномально великі значення діелектричної проникності свідчать щодо нерівноважного стану системи електрично активних точкових дефектів таких кристалів. Останнє обумовлює необоротні зміни електрофізичних властивостей кристалів $Cd_{1-x}Zn_xTe$ та $ZnSe$ під дією зовнішніх чинників. Дану закономірність запропоновано використовувати для визначення експлуатаційної стабільності характеристик сенсорів іонізуючого випромінювання, виготовлених із зливків $Cd_{1-x}Zn_xTe$ та $ZnSe$.

3. Вперше встановлено, що введення в кристали $ZnSe$ легуючих атомів Cr з концентрацією 10^{18} см^{-3} суттєво покращує діелектричні характеристики цих матеріалів, зокрема покращує просторову однорідність складових низькочастотної діелектричної проникності при одночасному зниженню рівня дисипації енергії поля на $\approx (80 - 90)\%$.

4. Вперше встановлено, що легування кристалів $CdWO_4$ атомами Bi (10^{-3} мас.%) так само як і високотемпературний відпал в водневій атмосфері зумовлює збільшення їх діелектричної проникності в 15 разів і коефіцієнта діелектричних втрат в (40 – 500) разів в низькочастотній області.

5. Вперше показано, що збільшення концентрації приповерхневих локалізованих станів носіїв заряду шляхом створення композитів на основі кристалітів $A^{II}B^{VI}$ та діелектричної матриці забезпечує керовану зміну як частотних, так і спектральних характеристик фотодіелектричного ефекту в

матеріалах при дії світла або рентгенівського випромінювання. Керування концентрацією приповерхневих локалізованих станів носіїв заряду забезпечується зміною розмірів або електропровідності кристалітів $A^{II}B^{VI}$.

6. Вперше встановлено, що дія ультрамалих експозиційних доз гама-випромінювання (10 – 40 Р) забезпечує стабілізацію дійсної та уявної частин діелектричної проникності кристалів $Cd_{1-x}Zn_xTe$ в низькочастотній області.

7. Вперше експериментально показано, що створення суттєво нерівноважного стану власних дефектів структури внаслідок відхилення складу від стехіометричного зумовлює чутливість комплексної діелектричної проникності кристалів типу $Cd_{1-x}Zn_xTe$ до гама-випромінювання з малою експозиційною потужністю дози 700 мкР/годину.

8. Вперше експериментально встановлено, що макроскопічна неоднорідність електрофізичних властивостей нітридних покриттів на основі високоентропійного сплаву Ti-V-Zr-Nb-Hf, отриманих вакуумно – дуговим методом, визначається включеннями, які виникли при формуванні покриттів і різняться між собою складом та характерним розміром. Тож, для формування однорідних за електричними властивостями нітридних покриттів на основі високоентропійного сплаву Ti-V-Zr-Nb-Hf необхідне виключення фізико-технологічних факторів, які обумовлюють утворення таких включень.

Практична цінність отриманих результатів.

1. Розроблено комплекс нових методів дослідження, що охоплюють різні складові розроблення технологій приготування високоомних кристалів, а саме: метод вимірювання питомого електроопору з урахуванням діелектричної дисперсії (патент України №90037 і патент України на корисну модель №76300), енергетичного спектра локалізованих станів носіїв заряду для окремих зразків (патент України на корисну модель №78882) та методи визначення розподілу електрофізичних параметрів в межах усього кристалічного зливку (патенти України №92595 і №123325).

2. Отримані дані щодо зв'язку закономірних змін електрофізичних параметрів з відхиленням складу кристалів ZnSe та $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ від стехіометричного можуть використовуватись для пошуку умов покращення показників фізичних властивостей об'єму зазначених кристалів шляхом вдосконалення технології їх вирощування.

3. Послаблення неоднорідності розподілу діелектричних характеристик та зниження рівня дисипації енергії змінного електричного поля внаслідок легування атомами Cr в концентрації 10^{18} см^{-3} кристалів ZnSe можна використовувати для покращення електрофізичних властивостей цих кристалів.

4. Легування домішкою Ві у концентрації 10^{-3} мас.%, а також відпал кристалів CdWO_4 у парах водню протягом 1,5 годин за температури 500°C забезпечують створення на основі цих матеріалів високочутливих сенсорів електромагнітного випромінювання ємнісного типу.

5. Встановлений при дослідженні композитів визначальний вплив приповерхневих локалізованих станів носіїв заряду на частотні та спектральні характеристики фотодіелектричного ефекта можна використовувати для створення нових матеріалів оптоелектроніки.

6. Встановлений зв'язок чутливості до гама-випромінювання з експозиційною потужністю дози 700 мкР/годину з суттєво нерівноважним станом системи власних дефектів в кристалах типу $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ можна використовувати для створення нових прогресивних матеріалів для сенсорів іонізуючого випромінювання.

7. Дія ультрамалих ($10 - 40 \text{ Р}$) експозиційних доз гама-випромінювання може використовуватись для стабілізації електричних властивостей кристалів типу $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ при їхньому використанні в детекторах іонізуючого випромінювання.

8. Кореляційний зв'язок мікротвердості зі сталою кристалічної решітки та областю когерентного розсіювання рентгенівських промінів багатокomпонентних покриттів на основі WC можна використовувати для

цілеспрямованого покращення механічних властивостей і, ймовірно, керованої зміни електричних властивостей зазначених покриттів шляхом оптимізації їхнього складу та умов формування.

9. Запропонований підхід до стабілізації експлуатаційних характеристик електронних приладів на основі високоомних кристалічних матеріалів під дією ультрамалих експозиційних доз електромагнітного випромінювання буде використаний в державному науково-дослідному підприємстві ДП НДТІП.

10. Отримані результати досліджень впроваджено в навчальний процес кафедри інтелектуальних вимірювальних систем та інженерії якості Національного аерокосмічного університету ім. М.С. Жуковського «Харківський авіаційний інститут» при підготовці бакалаврів та магістрів за напрямками 152 «Метрологія та інформаційно-вимірювальна техніка» та 176 «Мікро- та наносистемна техніка».

Ключові слова: діелектрична проникність, коефіцієнт діелектричних втрат, кристали $A^{II}B^{VI}$, покриття WC, нітридні покриття Ti-V-Zr-Nb-Hf, високоентропійний сплав, електричні властивості, фотоелектричні властивості.

ABSTRACT

Oliinyk S.V. Physical basis of formation of electrical and photoelectric properties of $A^{II}B^{VI}$ crystals and electrical properties of multicomponent coatings. – Manuscript.

Thesis for the Doctor's degree of Engineering Sciences in the specialty 01.04.07 – Solid state physics. – National Aerospace University «Kharkiv Aviation Institute» of the Ministry of Education and Science of Ukraine; Lviv Polytechnic National University of the Ministry of Education and Science of Ukraine, Kharkiv, 2023.

The dissertation is devoted to the problem of developing the physical foundations of the formation of the electrical and photoelectric properties of high-

resistance A^{II}B^{VI} crystals, as well as the electrical properties of WC coatings and the high-entropy Ti-V-Zr-Nb-Hf alloy.

A complex of new research methods has been developed, covering various components of technologies for the preparation of high-resistance crystals.

Regular changes of the real and imaginary parts of the low-frequency dielectric constant within the entire volume of crystalline ingots Cd_{1-x}Zn_xTe and ZnSe were established.

The established features of the photodielectric effect and the coordinate-frequency dependences of the complex permittivity in ZnSe crystals are explained by the gradual change in the system of point defects along the direction of their growth due to the deviation of the crystal composition from the stoichiometric one.

The established features of the coordinate distributions of the low-frequency complex permittivity in the Cd_{1-x}Zn_xTe ingot using wavelet analysis were explained by changes in the system of electrically active point defects, which are associated with Cd vacancies and internodal Te atoms. Signs of axial symmetry of the radial distributions of Zn and Cd in the initial region of the Cd_{1-x}Zn_xTe ingot were revealed.

The correlation of the low-frequency components of the dielectric constant with the energy resolution of gamma radiation detectors was established.

The modification of the method of scanning photodielectric spectroscopy with additional excitation of Cd_{1-x}Zn_xTe crystals with white light was tested.

It was found that doping with Cr atoms with a concentration of 10¹⁸ cm⁻³ has a significant effect on the low-frequency dielectric properties of ZnSe crystals grown from the melt.

It was established that Bi doping with a concentration of 10⁻³ wt.% and high-temperature annealing in a hydrogen atmosphere cause a strong dispersion of the complex dielectric constant of CdWO₄ crystals in the low-frequency region. This is explained by the formation of clusters of intrinsic point defects involving V_o oxygen vacancies or Bi impurity atoms.

It was established that the inhomogeneity of electrophysical and photoelectric properties induced by local deformation of $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ and ZnSe crystals is caused not only by the defects and elastic fields created by this action, but also by the initial system of defects. Grinding, polishing and chipping with chemical polishing of $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ and ZnSe crystals lead to significant changes in the spectral dependence of their dielectric parameters. This is caused by a change in the defective structure and internal physical fields.

New composite materials based on $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ and ZnSe crystals were obtained and studied. It was established that the dielectric constant of composites with $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ crystallites increases with an increase in the frequency of the electric field in the range (10 – 1000) Hz. In the low-frequency range, the complex dielectric permittivity of composite materials with $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ or ZnSe crystallites compared to pure epoxy resin is characterized by significant sensitivity to weak non-monochromatic photoexcitation with an intensity of (10-100) mW/cm^2 . The spectral dependences of the increments of both parts of the complex permittivity of composites with ZnSe crystallites have a maximum of ~ 700 nm, which is not typical for ZnSe crystals. It was established that in the low-frequency range, the influence of X-ray radiation of 200 mR/h on samples of composite material based on $\text{ZnSe}(\text{Al})$ crystallites leads to noticeable changes in their complex dielectric permittivity. The obtained results are explained by the influence of near-surface localized states of crystallite charge carriers.

It was established that the flow of ionizing radiation of the isotope ^{137}Cs of a very low exposure dose rate of up to 700 $\mu\text{R}/\text{hour}$ significantly affects the complex dielectric permittivity of $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ crystals in the low-frequency region and does not lead to changes in their direct current electrical resistance. This is primarily related to the reaction of bound charge carriers to the action of high-energy quanta of electromagnetic radiation.

It was established that microwave annealing of $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ crystals with an abnormally high initial value of complex dielectric constant at a frequency of 2.45 GHz and an average power of 100 W lasting no more than 10 minutes leads to

a significant change in their complex dielectric constant and the energies of localized states. A significant dispersion of the complex dielectric constant of such crystals is due to the hopping electrical conductivity.

The effect of "small doses" was established for $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ crystals in the range of exposure doses of X-ray radiation (0 - 60 R).

The correlation of the macroscopic heterogeneity of the electrophysical properties of nitride coatings based on the high-entropy Ti-V-Zr-Nb-Hf alloy with the density of inclusions that occurred during the formation of the coatings was established.

A correlation between microhardness and the crystal lattice constant and the area of coherent X-ray scattering of WC based multicomponent coatings was revealed.

The scientific novelty of the obtained results.

1. A new method of measuring the specific electrical resistance of high-resistance materials in an alternating electric field, taking into account the dispersion of the complex dielectric constant and a modification of the scanning photodielectric spectroscopy method, has been developed, which ensures the determination of the energy position of the localized states of charge carriers in the energy interval extended by 0,1 eV.

2. For the first time, the regular changes of the real and imaginary parts of the low-frequency dielectric constant within the entire volume of $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ and ZnSe crystal ingots have been established and explained. Abnormally large values of dielectric constant testify to the non-equilibrium state of the system of electrically active point defects of such crystals. The latter causes irreversible changes in the electrophysical properties of $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ and ZnSe crystals under the influence of external factors. This regularity is proposed to be used to determine the operational stability of the characteristics of ionizing radiation sensors made of $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ and ZnSe ingots.

3. It was established for the first time that the introduction of Cr doping atoms with a concentration of 10^{18} cm^{-3} into ZnSe crystals significantly improves

the dielectric characteristics of these materials, in particular, improves the spatial uniformity of the components of low-frequency dielectric constant while simultaneously reducing the level of field energy dissipation by $\approx (80 - 90)\%$.

4. For the first time, it was established that doping CdWO_4 crystals with Bi atoms (10^{-3} wt. %), as well as high-temperature annealing in a hydrogen atmosphere, leads to a 15-fold increase in their dielectric constant and (40-500) times the dielectric loss coefficient in the low-frequency region.

5. For the first time, it is shown that increasing the concentration of near-surface localized states of charge carriers by creating composites based on $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$ crystallites and a dielectric matrix provides a controlled change in both the frequency and spectral characteristics of the photodielectric effect in materials under the action of light or X-ray radiation. Controlling the concentration of near-surface localized states of charge carriers is provided by changing the size or electrical conductivity of $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$ crystallites.

6. It was established for the first time that the action of ultra-small exposure doses of gamma radiation (10 – 40 R) provides stabilization of the real and imaginary parts of the dielectric constant of $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ crystals in the low-frequency region.

7. For the first time, it was experimentally shown that the creation of a substantially non-equilibrium state of inherent defects in the structure due to the deviation of the composition from the stoichiometric determines the sensitivity of the complex dielectric constant of $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ type crystals to gamma radiation with a low dose exposure power of 700 $\mu\text{R}/\text{hour}$.

8. It was experimentally established for the first time that the macroscopic inhomogeneity of the electrophysical properties of nitride coatings based on the high-entropy Ti-V-Zr-Nb-Hf alloy, obtained by the vacuum-arc method, is determined by the inclusions that arose during the formation of the coatings and differ in composition and characteristic size. Therefore, for the formation of nitride coatings with uniform electrical properties based on the high-

entropy Ti-V-Zr-Nb-Hf alloy, it is necessary to exclude the physical and technological factors that determine the formation of such inclusions.

The practical significance of the obtained results.

1. A complex of new research methods has been developed, covering various components of the development of technologies for the preparation of high-resistance crystals, namely: a method of measuring specific electrical resistance taking into account dielectric dispersion (Ukrainian patent №90037 and Ukrainian utility model patent №76300), the energy spectrum of localized states of charge carriers for individual samples (Ukrainian utility model patent №78882) and methods for determining the distribution of electrophysical parameters within the entire crystal ingot (Ukrainian patents № 92595 and № 123325).

2. The obtained data on the relationship between regular changes in electrophysical parameters and the deviation of the composition of ZnSe and $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ crystals from the stoichiometric can be used to find conditions for improving the indicators of the physical properties of the volume of these crystals by improving their growing technology.

3. Weakening the inhomogeneity of the distribution of dielectric characteristics and reducing the level of energy dissipation of an alternating electric field as a result of doping ZnSe crystals with Cr atoms at a concentration of 10^{18} cm^{-3} can be used to improve the electrophysical properties of these crystals.

4. Doping with a Bi impurity in a concentration of 10^{-3} wt. %, as well as annealing CdWO_4 crystals in hydrogen vapor for 1.5 hours at a temperature of 500°C ensure the creation of highly sensitive capacitive electromagnetic radiation sensors based on these materials.

5. The determining influence of near-surface localized states of charge carriers on the frequency and spectral characteristics of the photodielectric effect established during the study of composites can be used to create new optoelectronic materials.

6. The established relationship of sensitivity to gamma radiation with the exposure power of a dose of $700 \mu\text{R}/\text{hour}$ with a significantly non-equilibrium

state of the system of intrinsic defects in crystals of the $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ type can be used to create new advanced materials for ionizing radiation sensors.

7. The action of ultra-small (10-40 R) exposure doses of gamma radiation can be used to stabilize the electrical properties of $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ type crystals when they are used in ionizing radiation detectors.

8. The correlation of microhardness with the constant of the crystal lattice and the region of coherent X-ray scattering of WC based multicomponent coatings can be used for purposeful improvement of mechanical properties and, probably, controlled changes in the electrical properties of these coatings by optimizing their composition and formation conditions.

9. The proposed approach to the stabilization of operational characteristics of electronic devices based on high-resistance crystalline materials under the action of ultra-small exposure doses of electromagnetic radiation will be used in the State Enterprise Scientific Research Technological Institute Of Instrument Engineering (SE SRTIIE).

10. The obtained research results were implemented in the educational process of the Department of Intelligent Measuring Systems and Quality Engineering of the National aerospace university "Kharkiv Aviation Institute" in the preparation of bachelor's and master's in areas of 152 "Metrology and information and measurement technology" and 176 "Micro- and nanosystem technology".

Keywords: permittivity, dielectric loss coefficient, $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$ crystals, covering WC, nitride coatings Ti-V-Zr-Nb-Hf, high entropy alloy, electrical properties, photoelectric properties.

Список опублікованих праць за темою дисертації:

Наукові праці, в яких опубліковані основні наукові результати дисертації:

1. Chugai O.O., Poluboiarov O.O., **Oleynick S.V.**, Sulima S.V., Voloshin O.O., Zaitsev R.V., Kirichenko M.V. Scanning photodielectric spectroscopy of CdZnTe crystals under additional non-monochromatic illumination. – *Sensors and Actuators, A: Physical*. – 2021. – V. 328. – Article 112772. <https://doi.org/10.1016/j.sna.2021.112772> (Q2, Scopus).
2. Poluboiarov O.O., Chugai O.N., Oleynick S.V., Sulima S.V. Dielectric properties and quality of Cd_{1-x}Zn_xTe crystals for gamma radiation detectors. – *Sensors and Actuators A: Physical*. – 2016. – V. 244. – P. 233 – 236. <https://doi.org/10.1016/j.sna.2016.04.052> (Q2, Scopus).
3. Horban V.F., Serdiuk I.V., Chuhai O.M., Voloshyn O.O., **Oliinyk S.V.**, Veselivska H.H., Danylenko M.I., Sliusar D.V., Stolbovyi V.A., Kalahan O.S. Specific Features of the Structure and Electrophysical Characteristics of Nitride Coatings Based on Ti–V–Zr–Nb–Hf High-Entropy Alloy. – *Materials Science*. – 2021. – V.57, no. 3. – P. 428 – 433. <https://doi.org/10.1007/s11003-021-00557-8> (Q3, Scopus).
4. Kolesnyk V.P., Chuhai O.M., Kalakhan O.S., Voloshyn O.O., **Oleinyk S.V.**, Veselivs'ka H.H. Structure and Properties of Ionic-Plasma WC Coatings. – *Materials Science*. – 2019 – V.55, no.2. – P. 220 – 224. <https://doi.org/10.1007/s11003-019-00292-1> (Q3, Scopus).
5. Chugai O.M., Gerasimenko A.S., Komar' V.K., Nalivaiko D.P., **Oleinik S.V.**, Podshivalova O.V., Sulima S.V., Novokhatskaya T.N. Effect of dopant Cr ions on the dielectric properties of melt-grown ZnSe crystals. – *Physics of the Solid State*. – 2013. – V. 55. – P. 60 – 63. <https://doi.org/10.1134/S1063783413010113> (Q3, Scopus).
6. Abashin S.L., Komar V.K., Nalyvaiko D.P., **Oleynick S.V.**, Puzikov V.M., Rom M.A., Sulima S.V., Chugai O.N. Influence of dielectric relaxation on the contactless resistivity measurement of semiinsulating CdZnTe

crystals. – *Telecommunications and Radio Engineering* (English translation of *Elektrosvyaz and Radiotekhnika*). – 2011. – V. 70, No 13. – P. 1203 – 1215. <https://doi.org/10.1615/TelecomRadEng.v70.i13.80> (Q3, Scopus).

7. Komar V.K., Sulima S.V., Chugai O.M., Abashin S.L., Nikolov O.T., **Oleinik S.V.**, Puzikov V.M., Terzin I.S., Yatsina Y.A. Effect of ionizing radiation in ultrasmall doses on dielectric properties of CdZnTe crystals with anomalously high polarizability. – *Technical Physics Letters*. – 2011. – V. 37. – P. 589 – 592. <https://doi.org/10.1134/S106378501107008X> (Q3, Scopus).

8. Chugai O.M., Gerasimenko A.S., Komar' V.K., Morozov D.S., **Oleinik S.V.**, Puzikov V.M., Rizak I.M., Sulima S.V. Dielectric properties of ZnSe crystals grown from melt. – *Physics of the Solid State*. – 2010. – V. 52. – P. 2467 – 2471. <https://doi.org/10.1134/S1063783410120048> (Q3, Scopus).

9. Poluboiarov O., Chugai O., **Oliinyk S.**, Sliusar D., Sulima S. Effect of low-dose-rate ionizing radiation on the complex dielectric permittivity of CdZnTe crystals. – *Lithuanian journal of physics*. – 2023. – V. 63, no. 1. – P. 35 – 39. <https://doi.org/10.3952/physics.2023.63.1.5> (Q4, Scopus).

10. Slusar D., Isakov O., Kolesnyk V., Chugai O., **Oliynick S.** Computer Simulation of Abnormal Glow Discharge in Inverse Magnetron Sputtering Systems with Sectioned Cathode Units. – *Springer, Cham*, 2021, October. – P. 311 – 320. https://doi.org/10.1007/978-3-030-94259-5_27 (Q4, Scopus).

11. Chugai O.M., **Oleynick S.V.**, Voloshin O.O., Galkin S.M., Sidelnikova L.Iu., Sosnytska O.O. Influence of Electromagnetic Radiation of Different Quantum Energy on Dielectric Properties of Composites Based on Crystals CdZnTe and ZnSe. – *Advances in Intelligent Systems and Computing*. – 2020. – V. 1113. – P. 139 – 150. https://doi.org/10.1007/978-3-030-37618-5_13 (Q4, Scopus).

12. Chugai O.M., Tupitsyna I.A., **Oleynick S.V.**, Voloshin O.O., Luniov I.V. Influence of Bi doping and high-temperature annealing on optical and dielectric properties of CdWO₄ crystals. – *Functional Materials*. – 2020. –

V. 27, № 2. – P. 245 – 251. <https://doi.org/10.15407/fm27.02.245> (Q4, Scopus).

13. Poluboiarov O.O., Chugai O.N., Voloshin O.O., Zherybyatiev D.P., **Oleynick S.V.**, Sulima S.V. Inhomogeneity of dielectric properties of cadmium zinc-telluride crystals grown from melt. – *Functional materials*. – 2016. – V. 23, № 3. – P. 378 – 381. <https://doi.org/10.15407/fm23.03.378> (Q4, Scopus).

14. Литовченко Л.В., Колесник В.П., Чугай О.М., Бояркін А.О., Слюсар Д.В., Степанушкін М.П., **Олійник С.В.** Особливості побудови системи електроживлення інверсної магнетронної розпорошувальної системи для формування багатокомпонентних покриттів (спосіб управління процесом розпорошення та його практична реалізація) – *Радіоелектронні і комп'ютерні системи*. – 2019. – № 2 (90). – С. 99 – 107. <https://doi.org/10.32620/reks.2019.2.09> (Категорія А).

15. Чугай О.М., Абашин С.Л., **Олійник С.В.**, Луньов І.В. Вплив механічної обробки поверхні на діелектричні та фотодіелектричні властивості кристалів $A^{IV}B^{VI}$. – *Авіаційно-космічна техніка і технологія*. – 2021. – №3. – С. 73 – 78. <https://doi.org/10.32620/aktt.2021.3.08> (Категорія Б).

16. Чугай О.М., Полубояров О.О., **Олійник С.В.**, Волошин О.О., Зайцев Р.В., Кіріченко М.В. Макроскопічна неоднорідність оптичних, діелектричних і фотодіелектричних властивостей кристалів ZnSe. – *Авіаційно-космічна техніка і технологія*. – 2020. – № 6(166). – С. 54 – 60. <https://doi.org/10.32620/aktt.2020.6.06> (Категорія Б)

17. Слюсар Д.В., Колесник В.П., Чугай О.М., Литовченко Л.В., Іщенко Є.І., **Олійник С.В.** Вплив попередньої підготовки поверхні підкладок на морфологію двокомпонентних покриттів, отриманих в інверсній магнетронній розпорошувальній системі. – *Авіаційно-космічна техніка та технологія*. – 2019. – № 1 (153). – С. 79 – 85. <https://doi.org/10.32620/aktt.2019.1.10> (Категорія Б).

18. Литовченко Л.В., Колесник В.П., Чугай О.М., Бояркін А.О., Слюсар Д.В., Степанушкін М.П., **Олійник С.В.** Особливості побудови систем електроживлення інверсної магнетронної розпорошувальної системи для формування багатокомпонентних покриттів (практичні аспекти розробки резистивних ланцюжків у складі генератора плазми). – *Авіаційно-космічна техніка та технологія*. – 2019. – № 5 (157). – С. 12 – 23. <https://doi.org/10.32620/aktt.2019.5.02> (Категорія Б).

19. Слюсарь Д.В., Колесник В.П., Чугай О.Н., Литовченко Л.В., Степанушкин Н.П., Абашин С.Л., **Олейник С.В.** Вплив різних факторів на морфологію поверхні покриттів типу WC, що осаджені іонно-плазмовим методом. – *Авіаційно-космічна техніка та технологія*. – 2018. – № 6 (150). – С. 76 – 82. <https://doi.org/10.32620/aktt.2018.6.10> (Категорія Б).

20. Чугай О.М., **Олійник С.В.**, Колесник В.П., Полубояров О.О., Слюсар Д.В., Сулима С.В., Волошин О.О. Діелектричні, оптичні та фотоелектричні властивості кристалів $A^{IV}B^{VI}$, вирощених з розплаву: *монографія*. – Харків : Нац. аерокосм. ун-т ім. М.Є. Жуковського «Харків. авіац. ін-т», 2021. – 191 с.

21. Чугай О.М., Терзін І.С., Комар В.К., Новохатська Т.М., Полубояров О.О., Сулима С.В., **Олійник С.В.**, Шматко О.О. Спосіб вимірювання питомого електроопору високоомних твердих розчинів напівпровідників: пат. на винахід № 76300 Україна МПК (2012) G01R 31/26; заявник й патентовласник Нац. аерокосм. ун-т ім. М.Є. Жуковського „Харк. авіац. ін.-т”; Заявл. 09.07.2012; Опубл. 25.10.2012, Бюл. №24. – 8 с.

22. Чугай О.М., Комар В.К., Сулима С.В., Пузіков В.М., Герасименко А.С., Абашин С.Л., **Олійник С.В.**, Морозов Д.С. Спосіб вимірювання питомого електроопору високоомних твердих розчинів напівпровідників: пат. на винахід №90037 Україна, МПК G01R 31/26; заявник і патентовласник Нац. аерокосм. ун-т ім. М.Є. Жуковського «Харк. авіац. ін-т»; Заявл. 17.06.2008; Опубл. 25.03.2010, Бюл. № 6. – 6 с.

23. Чугай О.М., Абашин С.Л., Герасименко А.С., Комар В.К., Новохатська Т.М., Полубояров О.О., **Олійник С.В.**, Сулима С.В. Спосіб визначення фотоактивних центрів в кристалічних матеріалах: пат. на винахід №78882 Україна, МПК (2012) G01N 13/00; заявник і патентовласник Нац. аерокосм. ун-т ім. М.Є.Жуковського „Харк. авіац. ін.-т”. – № u2012 08435; Заявл. 09.07.2012; Опубл. 10.04.2013, Бюл. №7. – 6 с.

24. Галкін С.М., Рибалка І.А., Сосницька О.О., Волошин О.О., Чугай О.М., **Олійник С.В.** Спосіб визначення розподілу електрофізичних неоднорідностей в кристалічному матеріалі: пат. на винахід № 123325 Україна МПК G01J 5/50 (2006.01) та G01N 27/22 (2006.01); заявники й патентовласники Інститут сцинтиляційних матеріалів Національної Академії Наук України і Національний аерокосмічний університет ім. М.Є. Жуковського "Харківський авіаційний інститут"; Заявл. 21.12.2018; Опубл. 17.03.2021, Бюл. №11. – 8 с.

25. Чугай О.М., Абашин С.Л., Пузіков В.М., Комар В.К., **Олійник С.В.**, Сулима С.В. Спосіб визначення розподілу електрофізичних неоднорідностей в кристалічних матеріалах: пат. на винахід № 92595 Україна МПК G01J 5/50, G01N 27/22; заявник й патентовласник Нац. аерокосм. ун-т ім. М.Є.Жуковського „Харк. авіац. ін.-т”; Заявл. 20.06.2007; Опубл. 25.11.2010. – 6 с.

26. Чугай О.М., Терзін І.С., Комар В.К., Охримовський А.М., **Олійник С.В.**, Полубояров О.О., Сулима С.В., Яцина Ю.А. Спосіб вимірювання експозиційної дози електромагнітного випромінювання: пат. на винахід № 76301 Україна МПК (2012) G01T 1/24; заявник й патентовласник Нац. аерокосм. ун-т ім. М.Є. Жуковського „Харк. авіац. ін.-т”; Заявл. 09.07.2012; Опубл. 25.12.2012, Бюл. № 24. – 8 с.

Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:

27. Чугай О.М., Полубояров О.О., **Олійник С.В.**, Волошин О.О., Зайцев Р.В., Кіріченко М.В. Макроскопічна неоднорідність оптичних,

діелектричних і фотодіелектричних властивостей кристалів ZnSe. Міжнародна науково-практична конференція “Integrated Computer Technologies in Mechanical Engineering” ICTM-2020: тези доп. – Харків: Нац. аерокосм. ун-т ім. М.Є. Жуковського «Харків. авіац. ін-т», 2020. –С. 21 – 25.

28. Чугай О.М., Волошин О.О., **Олійник С.В.**, Галкін С.М., Сідельнікова Л.Ю., Сосницька О.О. Дослідження впливу електромагнітного випромінювання з різною енергією квантів на діелектричні властивості композитів на основі кристалів CdZnTe і ZnSe. Міжнародна науково-практична конференція “Integrated Computer Technologies in Mechanical Engineering” ICTM-2019 («Інтегровані комп’ютерні технології в машинобудуванні» ІКТМ-2019): Тези доп. – Харків : Нац. аерокосм. ун-т ім. М. Є. Жуковського «Харків. авіац. ін-т», 2019. – Том 2. –С. 147 – 150.

29. Chugai O.N., Gavrishuk E.M., Balabanov S.S., **Oleynick S.V.** et. al. Effect of alloying chromium atoms on the defect structure and electrical properties of polycrystalline zinc selenide grown by CVD-method. Abstr. of Int. Conf. “Functional Materials” ICFM – 2011. – Partenit, Crimea, Ukraine, October 3 – 8. – 2011. – P. 153.

30. Komar V.K., Abashin S.L., Chugai O.N., **Oleynick S.V.** et. al. Composition Irregularities and Electrophysical Properties of Melt-Grown CdZnTe Crystals. Int. Conf. on Crystal Growth (ICCG-16) in conjunction with The 14th International Conference on Vapor Growth and Epitaxy (ICVGE-14). – Beijing, China, August 8 – 13. – 2010.

<http://www.meeting.edu.cn/meeting/webmedia/jingpin/iccg162010/pic/abstract.zip>

31. Gerasimenko A.S., Komar V.K., Morozov D.S., **Oleynick S.V.** et. al. The influence of Cr alloying atoms on dielectric properties of ZnSe laser crystals. Abstr. Of Int. Conf. “Functional Materials” ICFM – 2009. – Partenit, Crimea, Ukraine, October 5 – 10. – 2009. – P. 341.

ЗМІСТ

СПИСОК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ І СКОРОЧЕНЬ	26
ВСТУП	28
РОЗДІЛ 1. ДЕФЕКТНА СТРУКТУРА, ЕЛЕКТРИЧНІ ТА ФОТОЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ НЕОДНОРІДНИХ КРИСТАЛІЧНИХ МАТЕРІАЛІВ. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ	38
1.1 Негомогенні об'ємні кристалічні матеріали: дефектна структура, електричні, фотоелектричні та механічні властивості	39
1.1.1. Особливості складу та дефектної структури, що чинять визначний вплив на електрофізичні властивості об'ємних кристалічних матеріалів	39
1.1.2. Електрофізичні властивості	40
1.1.3. Фотоелектричні властивості	43
1.1.4. Механічні властивості. Механічна обробка	46
1.2. Вплив іонізуючого випромінювання та електромагнітного випромінювання надзвичайно високої частоти на електричні та фотоелектричні властивості негомогенних кристалічних матеріалів	48
1.3. Особливості морфології, структури та електрофізичних властивостей композитних негомогенних кристалічних матеріалів	58
1.4 ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 1	64
РОЗДІЛ 2. МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ ЕЛЕКТРИЧНИХ ТА ФОТОЕЛЕКТРИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ НЕОДНОРІДНИХ КРИСТАЛІЧНИХ МАТЕРІАЛІВ	66
2.1. Безконтактні методи вимірювання питомого електроопору високоомних твердих розчинів кристалічних напівпровідників	66
2.1.1. Метод вимірювання питомого електроопору високоомного	67

напівпровідника в змінному електричному полі	
2.1.2. Метод вимірювання питомого електроопору високоомного напівпровідника в змінному електричному полі, що враховує дисперсію комплексної діелектричної проникності	70
2.2 Методи визначення розподілу електрофізичних неоднорідностей в кристалічних матеріалах	71
2.2.1. Метод визначення розподілу електрофізичних неоднорідностей в кристалічних матеріалах в формі пластини	73
2.2.2. Метод визначення розподілу електрофізичних неоднорідностей в кристалічному злитку циліндричної форми	76
2.3. Метод визначення фотоактивних центрів в кристалічних матеріалах	85
2.4. Метод вимірювання потужності експозиційної дози електромагнітного випромінювання	89
2.5. Особливості побудови системи електроживлення інверсної магнетронної розпорошувальної системи для формування багатокомпонентних покриттів	93
2.6. ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 2	97
РОЗДІЛ 3. ЕЛЕКТРОФІЗИЧНІ ТА ФОТОЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ КРИСТАЛІВ ZnSe ТА Cd _{1-x} Zn _x Te	99
3.1. Кристали ZnSe	99
3.1.1. Крупномасштабні неоднорідності електрофізичних, фотодіелектричних та оптичних властивостей кристалів	100
3.1.1.1. Оптичні властивості.	101
3.1.1.2. Електрофізичні властивості	105
3.1.2. Розподіл діелектричних параметрів у кристалічному злитку	110
3.2. Кристали Cd _{1-x} Zn _x Te	121
3.2.1. Вплив діелектричної релаксації на результати вимірювання	121

електричних параметрів кристалів в змінному електричному полі	
3.2.1.1. Методика визначення функції розподілу релаксаторів за частотою	123
3.2.1.2. Вклад діелектричної релаксації в електрофізичні параметри кристалів $Cd_{1-x}Zn_xTe$	126
3.2.2. Закономірні зміни складу й комплексної діелектричної проникності в кристалічному злитку	132
3.2.2.1. Закономірні зміни складу в кристалічному злитку	142
3.2.3. Вплив макронеоднорідностей складу в радіальному напрямі на електричні властивості кристалів та енергетичну роздільну здатність виготовлених з них детекторів гамма-випромінювання	156
3.2.3.1. Макронеоднородності складу й комплексна діелектрична проникність кристалів.	156
3.2.3.2. Зміна електричних і фотоелектричних властивостей в радіальному напрямку кристала. Кореляція частин комплексної діелектричної проникності з енергетичною роздільною здатністю детекторів гамма-випромінювання	162
3.2.4. Дослідження локалізованих станів носіїв заряду модифікованим методом скануючої фотодіелектричної спектроскопії	169
3.3 ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 3	179
РОЗДІЛ 4. ВПЛИВ ЛЕГУВАННЯ ТА МЕХАНІЧНОЇ ОБРОБКИ ПОВЕРХНІ НА ЕЛЕКТРОФІЗИЧНІ ТА ФОТОЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ КРИСТАЛІВ	182
4.1. Вплив легуючих атомів Cr на діелектричні властивості вирощених з розплаву кристалів ZnSe	182
4.2. Вплив домішки Bi і високотемпературного відпалу на оптичні та	189

діелектричні властивості кристалів CdWO_4	
4.3. Вплив механічної обробки на електрофізичні та фотоелектричні властивості кристалів ZnSe та $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$	202
4.3.1. Вплив механічної обробки поверхні на енергетичний спектр локалізованих станів в кристалах $\text{Cd}_{0,86}\text{Zn}_{0,14}\text{Te}$ і ZnSe	202
4.3.2. Зміни діелектричних властивостей кристалів $\text{Cd}_{0,86}\text{Zn}_{0,14}\text{Te}$, викликані зосередженим деформуванням	205
4.4 ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 4	209
РОЗДІЛ 5. ВПЛИВ ЕЛЕКТРОМАГНІТНОГО ВИПРОМІНЮВАННЯ НА ЕЛЕКТРОФІЗИЧНІ ТА ФОТОЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ КРИСТАЛІВ $\text{A}^{II}\text{B}^{\text{VI}}$	211
5.1. Вплив електромагнітного випромінювання на електрофізичні та фотоелектричні властивості кристалів $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ і ZnSe без ефекту незворотності	212
5.1.1. Вплив світла та рентгенівського випромінювання на електрофізичні властивості композитів на основі кристалів $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ та ZnSe	212
5.1.1.1. Виготовлення композиційних матеріалів	212
5.1.1.2. Результати дослідження композиційних матеріалів на основі кристалів $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$	215
5.1.1.3. Результати дослідження композиційних матеріалів на основі легованих алюмінієм кристалів ZnSe	221
5.1.1.4. Аналіз результатів дослідження електрофізичних та фотоелектричних властивостей композитів	226
5.1.2. Вплив гамма-випромінювання низької потужності дози на комплексну діелектричну проникність кристалів $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$	230
5.2. Незворотні зміни електрофізичних та фотоелектричних властивостей кристалів $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ під дією електромагнітного випромінювання	236
5.2.1. Вплив відпалу електромагнітним випромінюванням	236

надвисокої частоти на діелектричні властивості кристалів	
5.2.2. Вплив ультрамалих доз гамма-випромінювання на діелектричні властивості кристалів $Cd_{1-x}Zn_xTe$	243
5.3 ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 5	249
РОЗДІЛ 6. СТРУКТУРА, МОРФОЛОГІЯ ПОВЕРХНІ ТА ЕЛЕКТРОФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ БАГАТОКОМПОНЕНТНИХ ПОКРИТТІВ WC І ВИСОКОЕНТРОПІЙНОГО СПЛАВУ Ti-V-Zr-Nb-Hf	251
6.1. Структура і морфологія поверхні покриттів WC, отриманих іонно-плазмовим методом	251
6.2. Склад, структура та мікротвердість багатокомпонентних покриттів на основі WC	260
6.2.1. Хімічний склад покриттів	262
6.2.2. Кристалічна структура та мікротвердість покриттів	263
6.3. Склад, морфологія та електрофізичні властивості нітридних покриттів на основі високоентропійного сплаву Ti-V-Zr-Nb-Hf	265
6.4 ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 6	275
ВИСНОВКИ	277
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	280
ДОДАТОК 1. Акт впровадження результатів дисертаційної роботи в навчальний процес	312
ДОДАТОК 2. Акт впровадження результатів дисертаційної роботи в ДП НДТІП (Україна)	313
ДОДАТОК 3. Список опублікованих праць за темою дисертації	314

СПИСОК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ І СКОРОЧЕНЬ

α	коефіцієнт поглинання світла
χ'	дійсна частина діелектричної сприйнятливості
χ''	уявна частина діелектричної сприйнятливості
ε^*	комплексна діелектрична проникність
ε'	дійсна частина діелектричної проникності
ε''	коефіцієнт діелектричних втрат
$\Delta\varepsilon''_{ef}$	змінення ефективного значення коефіцієнта діелектричних втрат під впливом зовнішніх чинників
$\Delta\varepsilon'_{ef}$	змінення ефективного значення діелектричної проникності під впливом зовнішніх чинників
λ	довжина світлової хвилі
σ, σ^*	питома електропровідність, комплексна питома електропровідність
ρ	питомий електроопір
τ	час релаксації
ω	циклічна частота змінного електричного поля
C	електроємність
$tg\delta$	тангенс кута діелектричних втрат
$Y(\tau)$	функція розподілу часів релаксації
DLTS	перехідна спектроскопія глибоких рівнів
E_a	енергія активації
E_c	енергетичне положення дна зони провідності
E_G	ширина забороненої зони
E_i	глибина залягання енергетичного рівня
E_v	енергетичне положення стелі валентної зони
f	частота електричного поля

<i>R</i>	електроопір
ВАХ	вольт-амперна характеристика
НВЧ	надвисокочастотне (випромінювання)
СЕЖ	система електроживлення
СФДС	скануюча фотодіелектрична спектроскопія

ВСТУП

Актуальність теми. Впродовж останніх десятиліть спостерігаються два головних напрямки використання кристалів $A^{II}B^{VI}$. Перший напрямок пов'язаний з одержанням *однорідних* за складом кристалів з якомога меншою концентрацією дефектів та домішок без залишкових механічних напружень. Зазначимо для прикладу, що найкращою енергетичною роздільною здатністю володіють спектрометри гама-випромінювання, виготовлені з кристалів з найнижчою концентрацією власних дефектів та домішок. Другий напрямок використання кристалів навпаки передбачає створення на їхній основі систем, *неоднорідних* за складом, які володіють специфічним набором дефектів структури. Головна привабливість таких систем полягає в унікальності фізичних властивостей, зокрема електрофізичних та фотоелектричних. І перший і другий напрямки потребує *розробки фізико-технічних основ формування електрофізичних та фотоелектричних властивостей* кристалів $A^{II}B^{VI}$, що, в першу чергу, обумовлено складністю їх дефектної структури.

Численні дослідження свідчать про те, що в кристалах $A^{II}B^{VI}$ містяться різноманітні дефекти структури, починаючи з точкових і завершуючи об'ємними. Суттєво, що дефекти структури породжують електричне та пружне поля. Проблема впливу дефектів структури на електрофізичні та фотоелектричні властивості кристалів $A^{II}B^{VI}$ ускладнюється не лише існуванням численних механізмів впливу, але і тим, що тип домінуючих дефектів визначається не тільки складом кристала та фонових домішок, а ще й умовами вирощування кристала та його передісторією. Крім того, важливо, що дефекти різних типів взаємодіють між собою та зазвичай *неоднорідно розподілені* в об'ємі кристала.

Більша кількість компонентів в складі твердих розчинів $A^{II}B^{VI}$ має своїм наслідком збільшення різноманіття точкових дефектів їхньої будови та виникнення неоднорідностей складу, що чинять свій вплив на електричні та

фотоелектричні властивості. До того ж для твердих розчинів типове утворення нових фаз, наприклад включень телуру в кристалах телуриду кадмію-цинку.

Таким чином, є підстави вважати *кристали $A^{II}B^{VI}$ своєрідними неоднорідними системами*, які мають значний потенціал для широкого спектра практичних застосувань у електронній техніці. Все зазначене зумовлює актуальність проблеми формування електрофізичних та фотоелектричних властивостей кристалів $A^{II}B^{VI}$ як в процесі їх роста, так і шляхом різноманітних обробок після кристалізації.

Подібно кристалам $A^{II}B^{VI}$, покриття WC і вискоентропійного сплаву Ti-V-Zr-Nb-Hf, що знаходять практичне застосування для підвищення зносостійкості деталей та інструментів в машинобудуванні, *створюються у суттєво нерівноважних умовах* іонно-плазмовим та вакуумно-дуговим методом, відповідно. Такі процеси пов'язані з неконтрольованим впливом фонових домішок та потоку іонів поблизу підкладки, що призводить до неоднорідності параметрів структури, морфології, механічних властивостей створюваного покриття. Крім того, електричні властивості покриттів WC і Ti-V-Zr-Nb-Hf, які, очевидно, корелюють з їх механічними властивостями, мало досліджені. З цього випливає, що проблема *формування електричних властивостей покриттів WC і Ti-V-Zr-Nb-Hf* зазначеними методами є актуальною.

Таким чином, дана робота присвячена вирішенню актуальної науково-технічної проблеми фізики твердого тіла а саме розробленню фізичних основ формування електричних та фотоелектричних властивостей високоомних кристалів $A^{II}B^{VI}$, а також електричних властивостей покриттів WC і вискоентропійного сплаву Ti-V-Zr-Nb-Hf.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота виконана на кафедрі фізики Національного аерокосмічного університету ім. М.Є. Жуковського «Харківський авіаційний інститут» у ході виконання держбюджетних НДР:

«Фізичні властивості кристалів типу CdZnTe з просторово впорядкованими змінами складу» (номер держреєстрації 0110U008144, 2011 – 2013); «Отримання та комплексне дослідження текстурованих композиційних матеріалів на основі мікрокристалічних фоточутливих та сцинтиляційних халькогенідів цинку» (номер держреєстрації 0115U004883, 2013 – 2015); «Фізико-технічні основи формування багатокомпонентних, наноструктурованих функціональних покриттів» (номер держреєстрації 0118U003840, 2018 – 2020); «Дефектно-домішкові стани кристалів $A^{II}B^{VI}$: вплив термообробки і легування на електрофізичні та фотоелектричні властивості» (номер держреєстрації 0117U005435, 2018 – 2020); «Розроблення методів синтезу багатокомпонентних покриттів на основі високоентропійних сплавів шляхом розпорошення множини окремих компонентів» (номер держреєстрації 0121U112197, 2021 – 2022).

У зазначених НДР автор був виконавцем, займався постановкою завдань досліджень, розробкою методики їх вирішень, а також обговоренням отриманих результатів та написанням звітів.

Мета і задачі дослідження. Метою роботи є розроблення фізичних основ формування електричних та фотоелектричних властивостей високоомних кристалів $A^{II}B^{VI}$, а також електричних властивостей покриттів WC і високоентропійного сплаву Ti-V-Zr-Nb-Hf. Для досягнення цієї мети необхідно було розв'язати такі задачі:

1) розробити комплекс нових методів дослідження призначених для розроблення технологій приготування високоомних кристалів $A^{II}B^{VI}$, що забезпечують визначення питомого електроопору з урахуванням діелектричної дисперсії та встановлення розширеного спектру енергій локалізованих станів,

2) визначити закономірності розподілу електричних і фотодіелектричних властивостей в кристалічних зливках ZnSe та $Cd_{1-x}Zn_xTe$, а також встановити експлуатаційні критерії стабільності характеристик сенсорів іонізуючого випромінювання, виготовлених з зазначених зливок,

3) виявити *глибокі локалізовані стани* та визначити положення їх рівнів в забороненій зоні кристалів $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$, використовуючи модифікацію метода скануючої фотодіелектричної спектроскопії,

4) встановити *закономірності впливу легуючих атомів* на діелектричні властивості кристалів з огляду покращення їх електрофізичних властивостей для застосування в якості сенсорів електромагнітного випромінювання: Cr концентрацією $(1,5 \dots 3,2) \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ на властивості ZnSe та Bi концентрацією $10^{-3} \text{ мас.}\%$ на властивості CdWO_4 ,

5) встановити *закономірності впливу високотемпературного відпаду* у атмосфері водню на діелектричні властивості кристалів CdWO_4 ,

6) встановити вплив на електрофізичні та фотоелектричні властивості кристалів ZnSe і $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ *механічної обробки* поліруванням, шліфуванням та зосередженим деформуванням,

7) встановити *закономірності впливу* на електричні та фотоелектричні властивості кристалів $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$, ZnSe , а також композитів на їхній основі наступних чинників: *білого світла* інтенсивністю $10 - 100 \text{ мВт/см}^2$, *рентгенівського випромінювання* $\text{SiK}_{\alpha 1}$ потужністю дози 200 мР/год , *НВЧ випромінювання* частоти $2,45 \text{ ГГц}$ та середньої потужності 100 Вт , *гамма випромінювання* ізотопу ^{60}Co з ультрамалою ($0 - 60 \text{ Р}$) експозиційною дозою,

8) визначити *розподіл електроопору* вздовж зразків плівок WC , одержаних іонно-плазмовим методом, та високоенергійних сплавів Ti-V-Zr-Nb-Nf , одержаних вакуумно-дуговим методом і *встановити кореляцію* даного розподілу з особливостями структури, морфології поверхні, складу таких плівок.

Об'єкт досліджень: процеси поляризації і електропровідності в змінному електричному полі кристалів $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$, а також багатокомпонентних карбідних і нітридних покриттів.

Предмет досліджень: закономірності процесів поляризації і електропровідності в змінному електричному полі, що обумовлюють

електричні та фотоелектричні властивості високоомних кристалів $A^{II}B^{VI}$, а також покриттів WC і високоентропійного сплаву Ti-V-Zr-Nb-Hf.

Методи дослідження: оптико-поляризаційної і електронної мікроскопії для дослідження дефектної структури; скануючої електронної мікроскопії з рентгенівським мікроаналізом, енергодисперсійний метод, атомно-абсорбційної спектроскопії для визначення складу матеріалу; діелектричної спектроскопії, скануючої фотодіелектричної спектроскопії, безконтактного вимірювання питомого електроопору з урахуванням впливу діелектричної дисперсії, термостимульованих струмів, термостимульованої люмінесценції, фотопровідності, математичного моделювання, вейвлет-аналізу для дослідження електрофізичних і фотоелектричних властивостей.

Наукова новизна отриманих результатів. У дисертації розроблено фізичні основи формування електричних та фотоелектричних властивостей високоомних кристалів $A^{II}B^{VI}$, а також електричних властивостей покриттів WC і високоентропійного сплаву Ti-V-Zr-Nb-Hf. Наукова новизна результатів, одержаних при виконанні дисертаційних досліджень полягає у наступному:

1. Розроблено новий метод вимірювання в змінному електричному полі питомого електроопору високоомних матеріалів з урахуванням дисперсії комплексної діелектричної проникності та модифікацію метода скануючої фотодіелектричної спектроскопії, що забезпечує визначення енергетичного положення локалізованих станів носіїв заряду в розширеному на 0,1 eV інтервалі енергій.
2. Вперше встановлено та надано пояснення закономірним змінам дійсної та уявної частин низькочастотної діелектричної проникності в межах усього об'єму кристалічних зливків $Cd_{1-x}Zn_xTe$ та ZnSe. Такі зміни запропоновано використовувати для визначення частин зливків, придатних для виготовлення сенсорів іонізуючого випромінювання зі стабільними експлуатаційними характеристиками.

3. Вперше встановлено, що введення в кристали ZnSe легуючих атомів Cr з концентрацією 10^{18} см^{-3} суттєво покращує діелектричні характеристики цих матеріалів, зокрема покращує просторову однорідність складових низькочастотної діелектричної проникності при одночасному зниженню рівня дисипації енергії поля на $\approx (80 - 90)\%$.
4. Вперше встановлено, що легування кристалів CdWO_4 атомами Ві (10^{-3} мас.%) так само як і високотемпературний відпал в водневій атмосфері зумовлює збільшення в низькочастотній області їхніх діелектричної проникності та коефіцієнта діелектричних втрат (в 15 і 40 – 500 разів відповідно в залежності від частоти).
5. Вперше показано, що збільшення концентрації приповерхневих локалізованих станів носіїв заряду шляхом створення композитів на основі кристалітів $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$ та діелектричної матриці забезпечує керувану зміну як частотних, так і спектральних характеристик фотодіелектричного ефекту в матеріалах при дії світла або рентгенівського випромінювання. Керування концентрацією приповерхневих локалізованих станів носіїв заряду забезпечується зміною розмірів або електропровідності кристалітів $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$.
6. Вперше встановлено, що дія ультрамалих експозиційних доз гама-випромінювання (10 – 40 Р) забезпечує стабілізацію дійсної та уявної частин діелектричної проникності кристалів $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ в низькочастотній області.
7. Вперше експериментально показано, що створення суттєво нерівноважного стану власних дефектів структури внаслідок відхилення складу від стехіометричного зумовлює чутливість комплексної діелектричної проникності кристалів типу $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ до гама-випромінювання з малою експозиційною потужністю дози 700 мкР/годину.
8. Вперше експериментально встановлено, що макроскопічна неоднорідність електрофізичних властивостей нітридних покриттів на основі високоентропійного сплаву Ti-V-Zr-Nb-Hf, отриманих вакуумно – дуговим методом, визначається включеннями, які виникли при формуванні покриттів і різняться між собою складом та характерним розміром. Тож, для

формування однорідних за електричними властивостями нітридних покриттів на основі високоентропійного сплаву Ti-V-Zr-Nb-Hf необхідне виключення фізико-технологічних факторів, які обумовлюють утворення таких включень.

Практичне значення отриманих результатів полягає у наступному:

1. Розроблено комплекс нових методів дослідження, що охоплюють різні складові розроблення технологій приготування високоомних кристалів, а саме: метод вимірювання питомого електроопору з урахуванням діелектричної дисперсії, енергетичного спектра локалізованих станів носіїв заряду для окремих зразків та методи визначення розподілу електрофізичних параметрів в межах усього кристалічного зливку.
2. Отримані дані щодо зв'язку закономірних змін електрофізичних параметрів з відхиленням складу кристалів ZnSe та $Cd_{1-x}Zn_xTe$ від стехіометричного можуть використовуватись для пошуку умов покращення показників фізичних властивостей об'єму зазначених кристалів шляхом вдосконалення технології їх вирощування.
3. Послаблення неоднорідності розподілу діелектричних характеристик та зниження рівня дисипації енергії змінного електричного поля внаслідок легування атомами Cr в концентрації 10^{18} см^{-3} кристалів ZnSe можна використовувати для покращення електрофізичних властивостей цих кристалів.
4. Легування домішкою Ві у концентрації 10^{-3} мас.%, а також відпал кристалів $CdWO_4$ у парах водню протягом 1,5 годин за температури 500°C забезпечують створення на основі цих матеріалів високочутливих сенсорів електромагнітного випромінювання ємнісного типу.
5. Встановлений при дослідженні композитів визначальний вплив приповерхневих локалізованих станів носіїв заряду на частотні та спектральні характеристики фотодіелектричного ефекта можна використовувати для створення нових матеріалів оптоелектроніки.
6. Встановлений зв'язок чутливості до гама-випромінювання з експозиційною

потужністю дози 700 мкР/годину з суттєво нерівноважним станом системи власних дефектів в кристалах типу $Cd_{1-x}Zn_xTe$ можна використовувати для створення нових прогресивних матеріалів для сенсорів іонізуючого випромінювання.

7. Дія ультра малих (10 – 40 Р) експозиційних доз гама-випромінювання може використовуватись для стабілізації електричних властивостей кристалів типу $Cd_{1-x}Zn_xTe$ при їхньому використанні в детекторах іонізуючого випромінювання.

8. Кореляційний зв'язок мікротвердості зі сталою кристалічної решітки та областю когерентного розсіювання рентгенівських промінів багатокомпонентних покриттів на основі WC можна використовувати для цілеспрямованого покращення механічних властивостей і, ймовірно, керованої зміни електричних властивостей зазначених покриттів шляхом оптимізації їхнього складу та умов формування.

9. Запропонований підхід до стабілізації експлуатаційних характеристик електронних приладів на основі високоомних кристалічних матеріалів під дією ультрамалих експозиційних доз електромагнітного випромінювання буде використаний в державному науково-дослідному підприємстві ДП НДТІП.

10. Отримані результати досліджень впроваджено в навчальний процес кафедри інтелектуальних вимірювальних систем та інженерії якості Національного аерокосмічного університету ім. М.Є. Жуковського «Харківський авіаційний інститут» при підготовці бакалаврів та магістрів за напрямками 152 «Метрологія та інформаційно-вимірювальна техніка» та 176 «Мікро- та наносистемна техніка».

Особистий внесок здобувача. Всі основні результати одержані дисертантом особисто. В роботах, написаних у співавторстві, здобувачеві належать результати і висновки, які наведені в дисертації й авторефераті. Здобувач обговорював зі співавторами робіт план проведення всіх досліджень та одержані результати.

В роботах [5 – 9, 11 – 13, 16] здобувач виконав вимірювання та запропонував пояснення частотних залежностей складових комплексної діелектричної проникності зразків. В роботі [2] він запропонував пояснення зв'язку діелектричної проникності з енергетичною роздільною детекторів гама-випромінювання, виготовлених з кристалів $Cd_{1-x}Zn_xTe$. В роботах [17, 19] здобувач запропонував враховувати вплив співвідношення коефіцієнтів розпорошення компонентів підкладки на морфологію покриттів WC. В роботах [14, 18] здобувач виконав експериментальне дослідження системи електроживлення інверсної магнетронної розпорошувальної установки. В роботі [4] він виконав дослідження морфології поверхні покриттів WC методом електронної мікроскопії. В роботі [1] ним запропоновано використовувати новий параметр - спектральну густину ділянок діаграми фотодіелектричного ефекту. В роботах [3, 15, 20, 27] здобувач дослідив крупномасштабну неоднорідність електрофізичних властивостей зразків кристалів та покриттів. В роботі [10] ним виконано математичне моделювання потоків плазми в магнетронній установці. В роботах [21 – 26] здобувач виконав експериментальне дослідження електрофізичних властивостей зразків, а в роботах [29 – 31] він виготовив та випробував стенд для дослідження електрофізичних властивостей кристалів. В роботах [27 – 28] здобувач виконав дослідження будови зразків методом оптичної мікроскопії.

Апробація результатів дисертації.

Основні положення і результати роботи доповідалися на наступних вітчизняних та міжнародних конференціях і семінарах:

International Conference "Functional Materials" ICFM 2009, 2009, Partenit, Crimea, Ukraine; Int. Conf. on Crystal Growth (ICCG-16) in conjunction with The 14th International Conference on Vapor Growth and Epitaxy (ICVGE-14), August 8-13 2010, Beijing, China; International Conference "Functional Materials" ICFM 2011, October 3 – 8 2011, Partenit, Crimea, Ukraine; Міжнародна науково-практична конференція "Integrated Computer Technologies in Mechanical

Engineering” ICTM-2019 («Інтегровані комп’ютерні технології в машинобудуванні» ІКТМ-2019), 2019, Харків, Україна; Міжнародна науково-практична конференція “Integrated Computer Technologies in Mechanical Engineering” ICTM-2020, 2020, Харків, Україна.

Публікації. Всього за темою дисертації опубліковано 31 роботу. З них 1 монографія, 19 статей у спеціалізованих наукових журналах і збірниках (13 – в реферованих журналах, що входять до міжнародних наукометричних баз даних Web of Science та/або Scopus; 6 у фахові виданнях України), 5 тез доповідей на конференціях, 6 патентів України.

Структура і обсяг дисертації. Дисертація складається зі вступу, шести розділів, загальних висновків, списку використаної літератури із 264 найменувань та додатків. Загальний обсяг дисертації становить 321 сторінка, із них 253 сторінки основного тексту, 97 рисунків та 26 таблиць, а також списку літератури на 32 сторінках.

РОЗДІЛ 1

ДЕФЕКТНА СТРУКТУРА, ЕЛЕКТРИЧНІ ТА ФОТОЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ НЕОДНОРІДНИХ КРИСТАЛІЧНИХ МАТЕРІАЛІВ.

ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

Загальновідомо, що більшість практичних використань кристалів пов'язано з керованою зміною їхніх фізичних властивостей шляхом створення різноманітних негетерогенних систем, починаючи зі структур з потенціальними бар'єрами і завершуючи системами низької розмірності. Чільне місце поміж негетерогенних кристалічних систем займають структури, вирощені в спеціальних умовах, що сприяли виникненню й агрегації дефектів різного типу. У цьому зв'язку варто зазначити, що утворені при рості кристала дефекти зазвичай досить нерівномірно розподілені по його об'єму.

Добре відомо, що електричні та фотоелектричні властивості кристалів досить чутливі до дефектів структури різних типів та утвореними ними агрегатів. Тому вплив на ці властивості різноманітних дефектів становить значний інтерес як в науковому, так і в практичному плані.

Оскільки утворення дефектів структури й характер їхньої взаємодії в значній мірі залежать не лише від складу кристалів, а й від умов їхнього росту, цей розділ присвячено огляду дефектної структури, електричних та фотоелектричних властивостей кристалічних систем, утворених різними методами.

1.1. Негомогенні об'ємні кристалічні матеріали: дефектна структура, електричні, фотоелектричні та механічні властивості

1.1.1. Особливості складу та дефектної структури, що чинять визначний вплив на електрофізичні властивості об'ємних кристалічних матеріалів

Чисельні дослідження свідчать про те, що суттєво нерівноважні умови росту, зокрема високі градієнти температури й взаємодія з оточуючим середовищем, а також фонові домішки призводять до формування об'ємних кристалів з неоднорідною структурою та складом [1 – 3]. Причому, це властиво кристалічним матеріалам різного складу та кристалічної будови, одержаних різними методами росту. Важливо, що неоднорідність структури об'ємних кристалів проявляється на різних масштабних рівнях дефектної системи: починаючи з нульвимірних дефектів та завершуючи дефектами трьохвимірними. До того ж спостерігається взаємозв'язок вказаних рівнів дефектної системи. Так, в роботі [1] зазначається, що монокристали GaAs діаметром 40 мм у поперечному перерізі мають макроскопічні неоднорідності розподілу різницевої концентрації точкових дефектів у підсистемах Ga та As, які корелюють зі щільністю дислокацій.

В роботі [3] досліджено дефекти структури кристалів Cd(Zn)Te, які було вирощено методом спрямованої кристалізації в кварцовому або графітовому контейнері. В цьому випадку дефектна система окремих частин кристала містить вкраплення SiO₂ – «білої сажі» розміром 0.1 – 0.3 мкм, на яких генеруються дислокації. Такі вкраплення, їх скупчення та пов'язані з ними дефекти структури, вочевидь, можуть не лише впливати на розсіювання носіїв заряду, але й зумовлювати нестабільність електричних властивостей зазначених кристалів. При застосуванні графітового контейнера для вирощування сполук Cd(Zn)Te їхня кристалічна структура містить газові пори CO або CO₂, які можуть слугувати центрами осадження надлишку

телуру. Крім того, іноді до розплаву потрапляють графітові пластівці, створюючи крупномасштабні структурні дефекти й пов'язані з ними дислокаційні петлі. Безперечно, наявність розподілу таких дефектів в об'ємі кристала також буде викликати значну неоднорідність електрофізичних властивостей.

На користь визначальної ролі відхилення від стехіометрії та надлишкових атомів Pb і Te на електрофізичні властивості монокристалів PbTe свідчать дані, наведені в роботі [4]. В ній зазначається, що найчастіше порушення стехіометрії проявляється у виникненні надлишку телуру, який міститься у включеннях. Важливу роль у формуванні електрофізичних властивостей також відіграють вакансії в різних підґратках. Зокрема в кристалічному телуриді свинцю вакансії свинцю мають акцепторний, а вакансії телуру донорний характер [5].

Результати дослідження структури мультикремнію [6] свідчать про те, що в межах його зерен (розміром 5 – 10 мм) спостерігаються мікровключення та, вочевидь, дислокації. Ці мікровключення породжені фоновими домішками у складі сировини. Зазначені дефекти структури чинять суттєвий вплив на електрофізичні параметри мультикремнію.

1.1.2. Електрофізичні властивості

Питомий електроопір вирощених з розплаву монокристалів GaAs має неоднорідність в радіальному напрямі, що корелює з поперечним розподілом дислокацій і проявляється у W-подібній зміні параметрів вздовж радіусу зливку (рис. 1.1) [1]. З рисунку видно, що зміна стехіометрії в бік зростання вмісту As призводить до переходу від W до M – образної радіальної залежності питомого електроопору. Дані результати добре узгоджуються з моделлю про ростове збагачення As областей кристала GaAs з більшою концентрацією дислокацій. Вміст As є пропорційним концентрації ростових

дислокацій, що і є причиною неоднорідності електроопору в об'ємі монокристала GaAs.

Для монокристалів Si у формі пластин також характерна неоднорідність розподілу питомого електроопору. Але при цьому спостерігаються впорядковані зміни електроопору в азимутальному та радіальному напрямках (рис. 1.2) [2]. Виникнення таких неоднорідностей пояснюється викривленням фронту кристалізації та вихровими структурами, що утворюються конвекційними потоками під фронтом кристалізації. Це підтверджується результатами експерименту з кристалізації модельної рідини гексадекана та відповідного чисельного моделювання. У [2] робиться висновок, що результати експериментів на модельних прозорих рідинах мають універсальний характер і їх можна використовувати для пояснень неоднорідності електроопору кристалів кремнія.

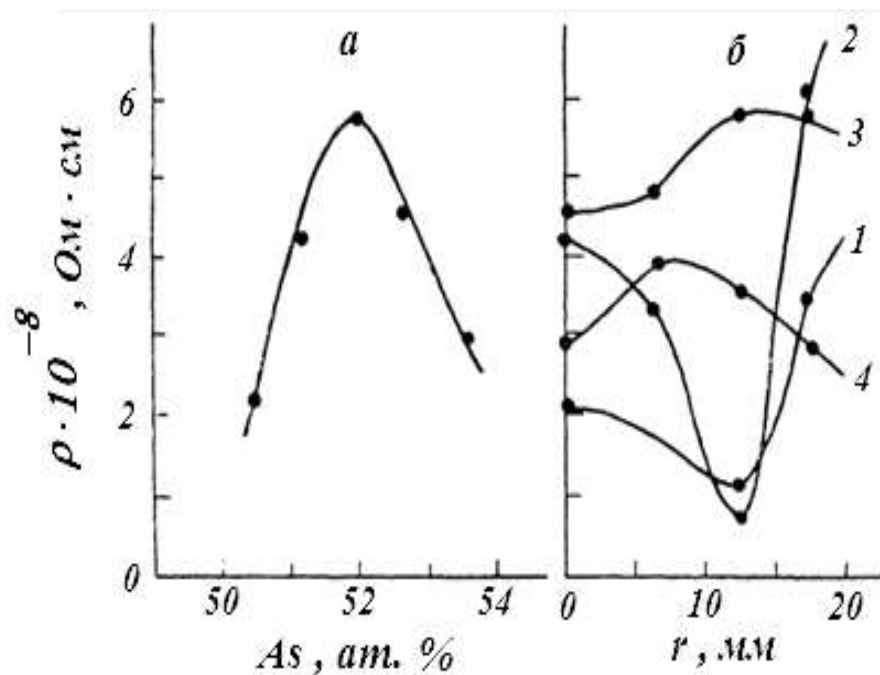


Рис. 1.1 – Питомий електроопір GaAs в залежності від складу розплаву при зростанні кристала (а) і радіальний розподіл питомого опору у зразках з вмістом As: 50.4 (1), 51.3 (2), 52.6 (3), 53.6 (4) ат. % (б) [1].

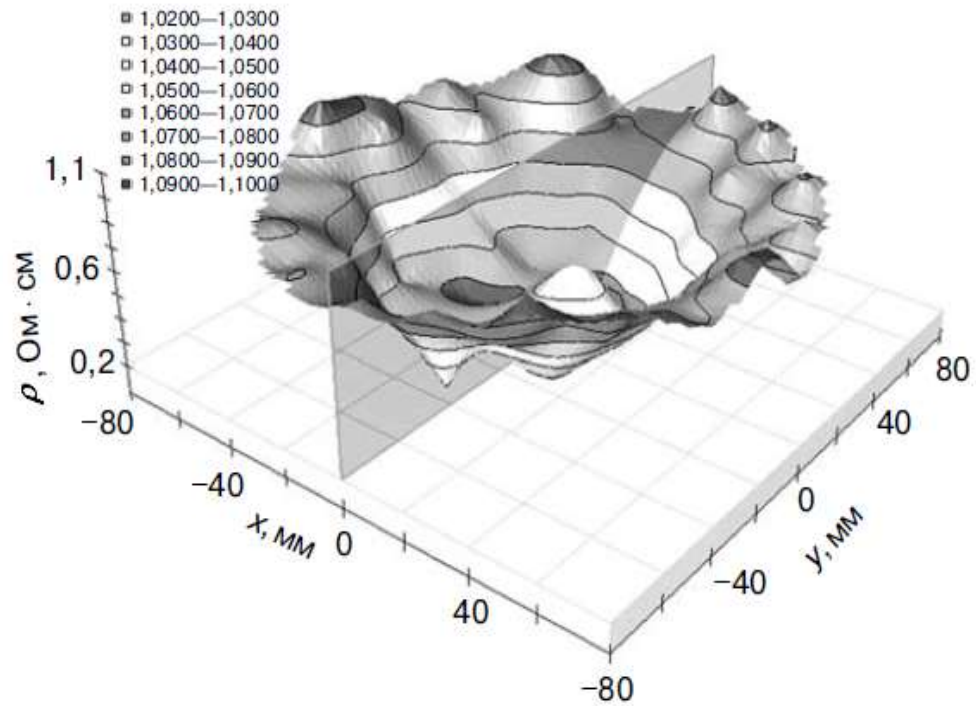


Рис. 1.2 – «Азімутальна» неоднорідність питомого електроопору монокристалічного Si у формі пластини 150 x 150 мм [2].

Крім того було встановлено неоднорідність електрофізичних параметрів в монокристалічному PbTe вздовж напрямку росту злитку [4], що пов'язано з випадінням твердої фази Te. Так, температурна залежність електропровідності зразків, що були вирізані зі злитку PbTe і орієнтовані в напрямку його росту, свідчить на користь цього висновку (рис. 1.3). Важливо, що коефіцієнт термоерс і коефіцієнт Холла також закономірно змінюються вздовж напрямку росту злитку. За все це відповідальні мілкі донорні та акцепторні рівні у забороненій зоні кристалів, виникнення яких пов'язано з порушення стехіометрії. В роботі відзначається суттєвий вплив глибоких акцепторних рівнів з енергією активації ~ 0.1 eV на електрофізичні властивості кристалів PbTe з низькою концентрацією центрів, що породжують мілкі енергетичні рівні.

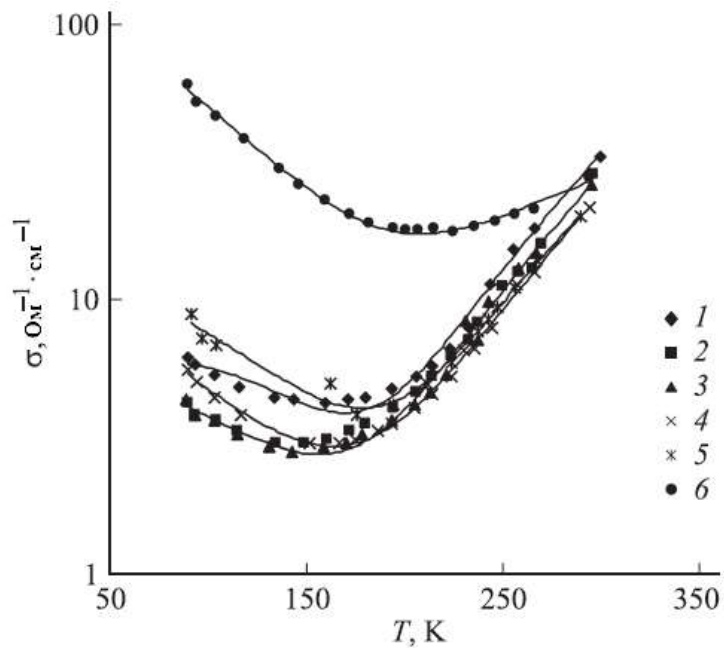


Рис. 1.3 – Температурна залежність електропровідності зразків PbTe. Номер зразків збільшується від початку до кінця злитку [4].

1.1.3. Фотоелектричні властивості

Об'ємні кристалічні матеріали, дефектна структура яких характеризується суттєвою неоднорідністю ростової природи, володіють особливими фотоелектричними властивостями. Про це свідчать результати низки досліджень.

Так, в роботі [7] встановлено, що при зниженні температури спостерігається зменшення напівширини максимуму власної фотопровідності твердих розчинів $\text{CuInSe}_2\text{-ZnIn}_2\text{Se}_4$. Значну роль при цьому відіграє перезарядка дефектних центрів, що захоплюють носії заряду. Внаслідок цього відбувається екранування потенціалу електричного поля, яке породжено флуктуаціями концентрації вакансій у катіонній підґратці. До того ж зазначені сполуки характеризуються значним поглинанням світла в певних просторових областях, що викликано дислокаціями, границями

двійникування та іншими крупномасштабними дефектами, які породжують електричні поля.

Відмінною рисою фотоелектричних властивостей кристалів $Cd_{1-x}Mn_xTe$ є те, що область їхньої фоточутливості охоплює не лише фундаментальну, але й домішкову ділянки [8, 9]. Це було пояснено існуванням поблизу краю дозволених енергетичних зон "хвостів" густини станів, породжених неоднорідностями складу й розподілу дефектів кристалічної будови.

Катіонні вакансії з енергетичним положенням $E_V = (1.0 \pm 0.1)$ eВ визначають фоточутливість твердих розчинів $AgCd_{2-x}Mn_xGaSe_4$. Причому енергетичне положення цих центрів не залежить від складу кристалів [10].

В роботі [11] досліджено вплив «м'якої» ультразвукової обробки протягом 1 – 3 годин на спектри фотолюмінесценції та фотопровідності кристалів ZnSe. Встановлено, що така обробка призводить до суттєвих змін зазначених спектрів кристалів. Зокрема, за температури 77 К, максимум фотолюмінесценції зміщується у короткохвильову область, а його величина зростає з часом обробки. В свою чергу, до обробки спектри фотопровідності кристалів за температури 300 К мають власну смугу з максимумом $\approx 2,5$ eВ і червоною границею близько $\approx 2,1$ eВ, а також домішкову смугу з максимумом $\approx 1,25$ eВ і червоною границею близько $\approx 1,1$ eВ. Домішкова смуга проявляється лише після попереднього опромінення кристалів ZnSe світлом з області фундаментального поглинання. Після обробки ультразвуком величина максимуму власної смуги фотопровідності дещо збільшується. За температури 90К та за умови попереднього фотозбудження кристала з області фундаментального поглинання спостерігається значне збільшення фотопровідності у домішковій області та зміщення червоної границі фотоефекту до 0,5 eВ при суттєвій зміні структури спектру. Зазначені ефекти пояснюються тим, що ультразвукова обробка кристалів ZnSe спричиняє рух крайових α - та β - дислокацій, які відповідальні за енергетичний рівень $E_d = E_c - 1.2$ eВ [12]. Саме з цим рівнем, вочевидь, пов'язана домішкова смуга фотопровідності з максимумом $\approx 1,25$ eВ. Внаслідок руху зазначених

дислокацій та їхній взаємодії з точковими дефектами й виникає трансформація локалізованих станів у забороненій зоні кристала.

В роботі [13] методами фотостимульованих та термостимульованих струмів було досліджено різні типи центрів прилипання в кристалах CdS<Ag> і ZnSe. Спостерігались як швидкі, так і повільні центри (α - та β - типу відповідно). Зазначається, що α -центри порівняно швидко захоплюють носії заряду, які потім повільно рекомбінують. В свою чергу β - центри повільно захоплюють носії заряду, які потім швидко рекомбінують. За фотоелектричною активністю β - центри розділяються на два типи: β_1 та β_2 . При цьому лише β_1 - центри є оптично активними. Спостерігались багаторівневі β_2 - центри $E_C - (0,1 \div 0,56)$ eV у ZnSe та $E_C - (0,08 \div 0,55)$ eV у CdS<Ag>. Встановлено, що у випадку кристалів CdS<Ag> особливості спектрів фотостимульованих струмів визначаються однорівневими α -центрами $E_C - 0.21$ eV і $E_C - 0.43$ eV, а у випадку кристалів ZnSe – β_1 -центрами $E_C - 0.22$ eV. Зазначається, що останні з зазначених центрів детектується як фото-, так і термостимулюванням. На думку авторів, β_2 - пастки кристалів CdS<Ag> і ZnSe зв'язані з вакансійно – домішковими парами $V_A^+ - A_K^-$ (V_A^+ – аніонна вакансія з одним захопленим електроном і A_K^- – компенсований акцептор першої групи), що локалізовані в структурних макронеоднорідностях. Робиться припущення що, саме взаємодія β_2 – пасток із макроструктурами в кристалі призводить до трансформації точкових центрів у оптично неактивний стан.

Вплив неоднорідного легування на просторовий розподіл фотопровідності кристалів $Cd_xHg_{1-x}Te$ досліджено в роботі [14]. Встановлено, що при температурі 77 K в зразках з $x \approx 0,2$ та концентрацією основних носіїв заряду $n_0 \approx 8 \cdot 10^{14}$ см⁻³ спостерігалась суттєва неоднорідність розподілу фотопровідності за координатою. Це пов'язується з флуктуаціями рівня легування або ступеня легуючих домішок. Оскільки в зазначених кристалах час життя нерівноважних носіїв заряду визначається виразом

$$\tau_{An} \sim n_0^{-2},$$

то, включення з більшим порівняно з матрицею значенням n_0 характеризуються меншим часом життя нерівноважних носіїв заряду і навпаки. Отже включення з більшим значенням n_0 при фотозбудженні стають стоками нерівноважних носіїв заряду із матриці, а включення з меншим значенням n_0 – експортують нерівноважні носії заряду у матрицю. Це і призводить до неоднорідності координатного розподілу фотопровідності в зразках $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ при температурі 77 К. Але при температурі 150 К координатний розподіл фотопровідності зразків $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ нівелюється, що пояснюється домінуванням міжзонних переходів електронів в області власної електропровідності.

1.1.4. Механічні властивості. Механічна обробка

Особливості дефектної структури об'ємних неоднорідних кристалічних матеріалів, безперечно, впливають на їхні механічні властивості. Так, в роботі [15] досліджено мікротвердість нелегованих та легованих домішкою Cr кристалів ZnSe. Відомо, що нелеговані кристали ZnSe мають структуру сфалериту і містять дефекти упаковки двійникового типу. Зазначимо, що за концентрації хрому $3.0 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ і більше дефекти упаковки типу двійників в кристалах ZnSe:Cr^{2+} вже не спостерігаються. Мікротвердість таких кристалів більше за мікротвердість кристалів з меншою концентрацією хрому в $\sim 1,2$ рази. Це демонструють дані рис. 1.4 [15]. Згідно з даними роботи [15], легування хромом призводить до зменшення анізотропії механічних властивостей та стабілізації структури (типу сфалериту) кристалів ZnSe.

Стосовно впливу механічної обробки на електричні властивості кристалів зазначимо, що полірування кристалів CdZnTe призводить до збільшення коефіцієнта поглинання і електропровідності у приповерхневому

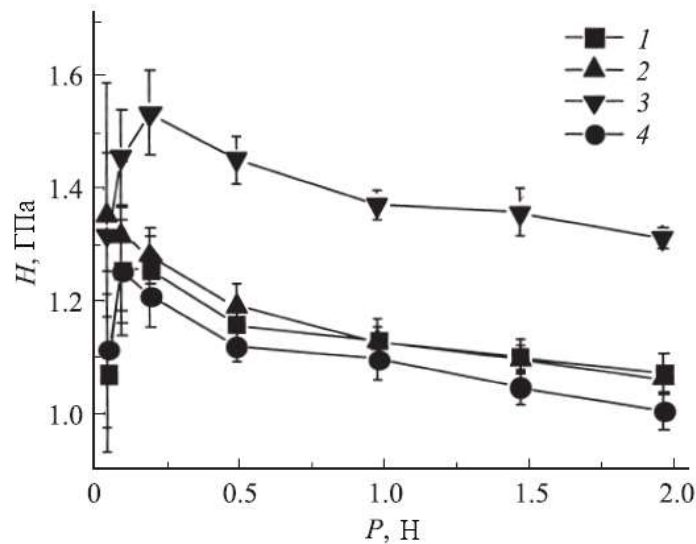


Рис. 1.4 – Залежність мікротвердості H від величини навантаження на індентор P , виміряна на площині сколу монокристалічних зразків $ZnSe : Cr$ з концентрацією хрому $3.3 \cdot 10^{17}$ (1), $2.0 \cdot 10^{18}$ (2) та $3.0 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ (3).
4 – нелегований $ZnSe$ [15].

шарі товщиною кілька десятків мікрметрів [16]. Це може бути пов'язано з дислокаціями та деформаційним збурюваннями кристалічної ґратки, які виникають при механічній обробці поверхні кристала і локалізовані в товщині поверхневого шару 30 – 50 мкм.

В роботі [17] досліджено вплив механічної обробки на механічні та електрофізичні властивості монокристалів PbI_2 . Кристали були вирощені з газової фази та з розплаву. Перші не потребували механічної обробки, а виготовлення зразків з кристалів, які було вирощено з розплаву, потребувало сколювання та шліфування. ВАХ, що вимірювали при орієнтації поля поперек «кристалографічних шарів», тобто поперек площини зразків PbI_2 наведено на рис. 1.5 [17]. Відзначається лінійність ВАХ зразків PbI_2 , які не піддавались механічній обробці або були отримані сколюванням. На відміну від зазначених, ВАХ шліфованих зразків відрізнялась нелінійністю. Мікротвердість необроблених зразків PbI_2 була найменша і становила 16,2 HV [17]. Після сколювання мікротвердість зразків зростала до 18,3 HV, а шліфування підвищувало вказаний параметр до 39 HV. Автори роботи [17]

пов'язують зазначені ефекти з утворенням внаслідок сколювання та шліфування дефектів у приповерхневій області зразків PbI_2 . Відзначається, що шліфування створює порівняно більшу кількість дефектів.

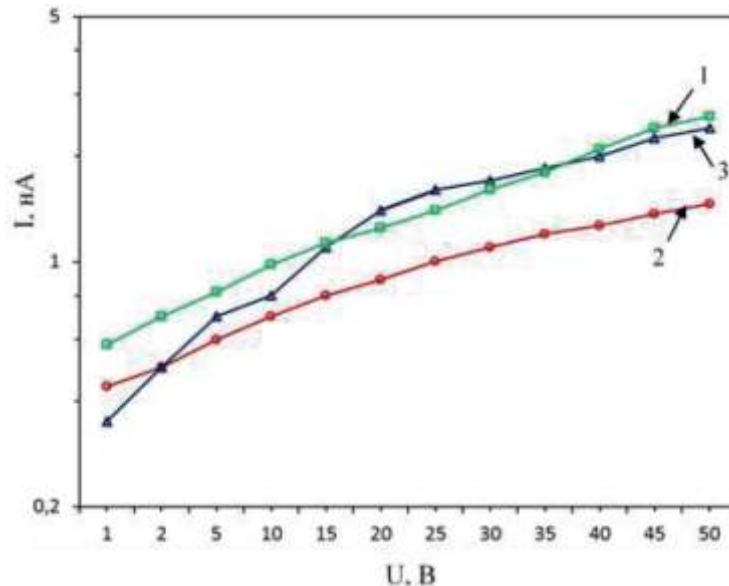


Рис. 1.5 – Вольт-амперні характеристики зразків PbI_2 без механічної обробки (1); отриманих сколюванням (2); підданих послідовно сколюванню та шліфуванню (3) [17].

1.2. Вплив іонізуючого випромінювання та електромагнітного випромінювання надзвичайно високої частоти на електричні та фотоелектричні властивості неомогенних кристалічних матеріалів

Вплив з іонізуючого випромінювання з високою енергією квантів і потоків прискорених заряджених частинок на фізичні властивості неоднорідних кристалічних систем та приладів на їх основі активно досліджувався ще з початку ХХ сторіччя (див., наприклад [18 – 20]). Багато уваги приділено й розгляду питання утворення радіаційних дефектів та їхньої міграції в кристалічних неметалевих системах. Так, в роботі [21] зазначено, що для широкого спектру кристалічних матеріалів (Ge, Si, CdS, InSb) універсальним фактором впливу радіаційного опромінення на процеси

електронного збудження є зміщення атомів. При цьому найбільш важливим є розгляд саме низькоенергетичних радіаційних впливів, тому що, зазвичай, вплив високоенергетичного випромінювання можна звести до низки низькоенергетичних актів. Експериментальні дослідження свідчать про те, що створення радіаційних дефектів призводить до зміни електрофізичних та оптичних властивостей кристалів і, як наслідок, технічних характеристик електронних пристроїв на їхній основі [22 – 31]. Причому, в одних випадках дія іонізуючого випромінювання або потоків прискорених частинок спричиняє підвищення структурної досконалості кристалічних систем і відповідних змін їхніх електрофізичних властивостей, а в інших – до збільшення структурної неупорядкованості та погіршення технічних характеристик електронних приладів на основі неоднорідних кристалічних матеріалів.

Універсальним наслідком впливу іонізуючого випромінювання або потоків прискорених частинок на зазначені кристалічні системи, очевидно, є закріплення (піннінг) рівня Фермі [27]. В роботі [27] зазначається, що під поняттям «граничний рівень Фермі» треба розуміти «канонічне» положення рівня Фермі у даному кристалічному негомogenous матеріалі, яке не залежить від передісторії та умов його опромінення. В таблиці 1.1 [27] для низки негомogenous кристалічних матеріалів наведено дані щодо F_{lim} (граничного рівня Фермі), $\langle E_G \rangle / 2$ ($\langle E_G \rangle = \langle E_C \rangle - \langle E_V \rangle$ в межах усієї зони Бріллюена), рівня зарядової нейтральності E_{CNL} [32], рівня локальної електронейтральності («амфотерного» локального рівня) E_{LNL} [33], найбільш глибокого рівня E_B . У роботі [27] ці дані були узагальнені на одному графіку (див. рис. 1.6). Аналізуючи цей графік, можна дійти висновку, що внаслідок радіаційного опромінення кристалічні матеріали з шириною забороненої зони $E_g < 1$ еВ набувають n або p тип провідності, а матеріали з $E_g \geq 1$ еВ стають високоомними. Відзначається, що рівень Фермі в сполуках з «важкими» катіонами типу In або Cd внаслідок

Розрахункові значення E_g , $\langle E_G \rangle / 2$, E_{CNL} , E_{LNL} і E_B та експериментальні значення F_{lim} в опромінених напівпровідниках (відносно стелі валентної зони, eВ) [27, 33, 35]

Матеріал	E_g	$\langle E_G \rangle / 2$	E_{CNL}	E_{LNL}	E_B	F_{lim}
Si	1,2	0,37	0,41	0,39	0,47	0,39
Ge	0,78	0,06	0,09	0,18	0,26	0,13
3cSiC	2,42	1,19	-	1,4	1,53	-
BP	1,99	0,8	0,89	0,81	0,95	-
AlP	2,48	1,3	1,1	1,2	1,37	-
AlAs	2,24	1,07	0,83	0,88	1,07	0,99
AlSb	1,6	0,45	0,42	0,47	0,63	0,5
GaP	2,37	1,08	0,86	1	1,16	1,0±0,2
GaAs	1,51	0,7	0,51	0,63	0,77	0,6
GaSb	0,87	0	0,05	0,14	0,24	0,02–0,05
InP	1,43	0,9	0,72	0,89	1,03	1
InAs	0,42	0,5	0,55	0,51	0,53	0,52
InSb	0,24	0,05	0,03	0,12	0,17	0

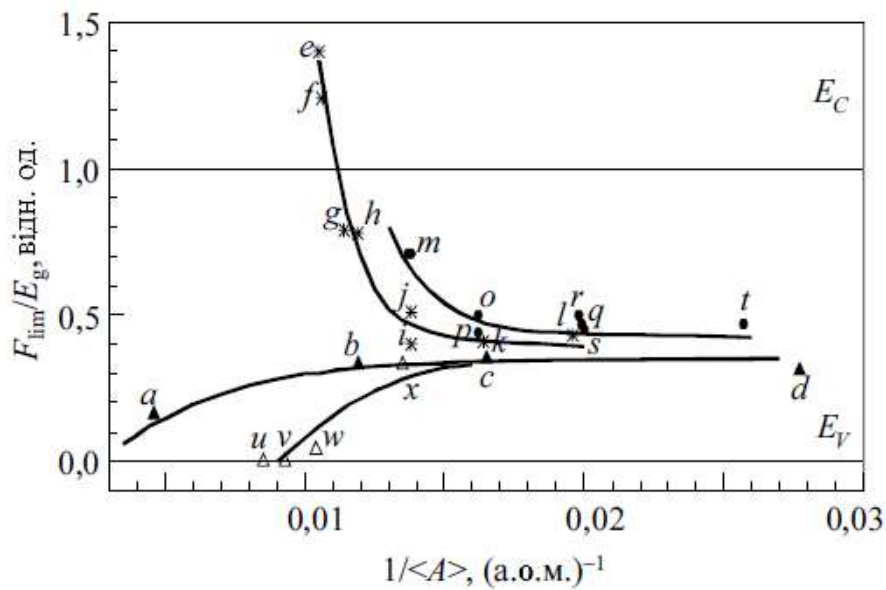


Рис. 1.6 – Залежність відношення граничного рівня Фермі F_{lim} і ширини забороненої зони E_g від зворотної середньої атомної ваги для матеріалів з таблиці 1.1 [27].

радіаційного опромінення стабілізується у верхній половині забороненої зони або в зоні провідності. Що стосується широкозонних кристалічних

матеріалів, то їх опромінення призводить до стабілізації рівня Фермі глибоко у забороненій зоні. Матеріали з «важким» аніоном типу Sb внаслідок радіаційного опромінення характеризуються закріпленням рівня Фермі у нижній половині забороненої зони біля стелі валентної зони. Такі матеріали набувають p^- або p^+ тип провідності.

Стосовно табл. 1.1 треба зауважити, що наведені в ній дані про $\langle E_G \rangle / 2$, E_{CNL} , E_{LNL} та E_B відповідають різним моделям закріплення рівня Фермі у кристалічних негомогенних матеріалах під впливом радіаційного опромінення. Зокрема, модель напівпровідникового матеріалу з ізотропними енергетичними зонами враховує, що зміна властивостей напівпровідника при радіаційному впливі розглядається як явище компенсації, в результаті якого рівень Фермі зміщується в середину забороненої зони $\langle E_G \rangle$. Поняття щодо рівня E_{CNL} у кристалічних неоднорідних матеріалах виникло з ідеї про рівень зарядової нейтральності для приповерхневих електронних станів, що індуковані металом поблизу межі метал - напівпровідник [32, 34]. Рівень зарядової нейтральності за визначенням – це енергетичний рівень у забороненій зоні напівпровідника, нижче якого індукований заряд поверхні розмежування метал-напівпровідник нейтралізується дефіцитом енергетичних станів у валентній зоні напівпровідника. Згідно [32], розрахунок рівня E_{CNL} для даного матеріалу може бути здійснено з умови рівності нулю усередненої по елементарній комірниці функції Гріна G_0 . В свою чергу, рівень локальної електронейтральності E_{LNL} розраховується з виразу [29]

$$\frac{\partial G_{ov}(E_{LNL})}{\partial E} = \frac{\partial G_{oc}(E_{LNL})}{\partial E},$$

де G_{ov} , G_{oc} – парціальні вклади в функцію Гріна від станів в валентній зоні та зоні провідності відповідно. Даний вираз відповідає компенсації позитивних зарядів, що пов'язані з валентною зоною, та негативних зарядів, які пов'язані з зоною провідності, а згадані заряди локалізовані на дефектних станах. І, нарешті, поняття рівня E_B відповідає моделі, згідно з якою закріплення рівня

Фермі відбувається шляхом створення дефектів, енергетичні стани яких є найбільш локалізованими в забороненій зоні [35]. Важливо, що при цьому не суттєва природа дефектів, які генерують енергетичні стани у забороненій зоні напівпровідника. Найважливішою особливістю зазначених станів, очевидно, є сильна локалізація їхньої хвильової функції. Отже передбачається, що в забороненій зоні кожного напівпровідника існує найбільш локалізований стан E_B (тобто стан з найбільш локалізованою хвильовою функцією), який має єдине енергетичне положення у напівпровідниках зі спорідненим характером хімічних зв'язків.

На відміну від піннінгу рівня Фермі, що відбувається внаслідок впливу на кристалічний матеріал значної поглиненої дози високоенергетичного електромагнітного випромінювання або високоенергетичних потоків частинок, так званий «ефект малих доз» [26, 30, 36 – 41] спостерігається в результаті незначного радіаційного впливу на матеріал. Так, в роботі [30] встановлено, що вплив γ – випромінювання дозами $\leq 5 \cdot 10^2$ Гр на кремнієві сенсори температури стабілізує їх робочі характеристики. При вторинному опроміненні ефект даної стабілізації залишається. Автори [30] вважають, що на початковому етапі опромінення дефекти структури кремнієвих сенсорів переходять з метастабільного стану у стабільний, що призводить до підвищення структурної досконалості матеріалу. Таке впорядкування дефектної структури і є причиною стабілізації температурних характеристик сенсорів.

В роботі [26] зазначається, що опромінення напівпровідників, металів і сплавів гама-квантами або електронами експозиційною дозою близько 10^5 Дж/кг призводить до структурного впорядкування і переходу в більш рівноважний стан зазначених матеріалів. Ці результати було отримано на GaAs, Si, Cu, W та сплаві ВК8 (суміш карбіда вольфрама та кобальта). Так, кристали GaAs спочатку піддавались бомбардуванню іонами кисню для отримання значно порушеної кристалічної структури. Інтегральний потік іонів кисню становив 10^{13} см⁻³. Далі зразки GaAs піддавались γ –

опроміненню джерела ^{60}Co експозиційною дозою 10^5 Р (10^3 Дж / кг). Методом зворотного розсіювання каналюваних іонів [42] встановлено, що після γ – опромінення кількість міжвузлових атомів зменшилась на $3 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$. Крім того зазначається, що за наявності плівки на поверхні напівпровідника процес структурного впорядкування матеріалу підсилюється. Вказане структурне впорядкування продовжується і після опромінення та при кімнатній температурі може тривати 20 – 30 діб. До того ж вимірювання температури кристалів в процесі радіаційного опромінення свідчать про те, що перебудова структури кристала при опроміненні малими дозами відбувається за рахунок вивільнення накопиченої в кристалі енергії. Опромінення металу W та сплаву ВК8 малими дозами іонізуючого випромінювання призводило до зменшення їх питомого електроопору, що теж свідчить про підвищення структурної досконалості кристалічних матеріалів. Найбільше відносне зменшення питомого опору цих матеріалів досягало – 4%.

В огляді [28] зазначається, що опромінення потоками електронів величиною до 10^{17} см^{-2} або гамма-квантами дозами до 10^6 Р кристалів $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ практично не впливає на їхні електрофізичні та фотоелектричні властивості. Лише на кристалах $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ зі значною недосконалістю структури спостерігалась помітна зміна вказаних характеристик при радіаційному опроміненні. При цьому зазначається, що критерієм значної недосконалості цих кристалів є рухомість неосновних носіїв заряду $\leq 10^4 \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ та час їхнього життя $< 100 \text{ нс}$. Відпал опромінених кристалів $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ при температурі $\sim 100 \text{ }^\circ\text{C}$ призводить до анігіляції радіаційних дефектів, що свідчить про незначну температурну стабільність останніх. Важливо, що механізми утворення електрично активних радіаційних дефектів подібні як для об'ємних кристалів, так і для епітаксійних плівок складу $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$. Тому робиться припущення, що основними радіаційними дефектами в цих матеріалах є дефекти в металевій підґратці HgTe незалежно від типу іонізуючого випромінювання.

Процес анігіляції дефектів у напівпровідникових кристалах під впливом радіаційного опромінення малих доз розглянуто у роботі [36]. Опроміненню гамма-квантами радіоактивного джерела ^{60}Co до дози $\sim 10^5$ Р піддавались кристали GaAs, що були леговані Te до концентрації $(1.6 - 2.3) \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Щільність дислокацій в кристалах складала $3 \cdot 10^4 \text{ см}^{-2}$. При анігіляції дефектів мала виділятися енергія, що призводило б до нагрівання кристала. Було експериментально встановлено, що після опромінення протягом 60 хв підвищення температури кристала GaAs внаслідок перебудови кристалічної ґратки склало всього 2.2 К, що помітно менше прогнозованої зміни температури, а саме менше на $\sim 15\%$. Крім того зазначається, що така невідповідність пояснюється поглинанням дефектною системою лише частки енергії, що виділяється при анігіляції дефектів під радіаційним опроміненням, і йде на перебудову кристалічної ґратки матеріалу.

Аналіз залежності від концентрації центрів рекомбінації та температури стимульованого радіаційним опроміненням збільшення часу життя неосновних носіїв заряду у напівпровіднику за малих доз опромінення було зроблено в роботі [37]. Досліджувалися бар'єрні структури на основі напівпровідників $A^{\text{III}}B^{\text{V}}$ (таких, як GaAs), що містять межі розділу метал-напівпровідник або діелектрик-напівпровідник. Вплив швидких електронів з енергією 1 – 4 МеВ або гамма-квантів ^{60}Co при малих поглинених дозах призводив до поліпшення характеристик структур: збільшення часу життя неосновних носіїв заряду, зменшення швидкості рекомбінації у поверхневій області та структурного впорядкування матеріалів.

Дослідження методом нестационарної спектроскопії глибоких рівнів впливу гамма-випромінювання дозою 10^4 і $5 \cdot 10^6$ Р на діоди Шоттки, виготовлені з Si та GaAs, показали наявність ефекта «заліковування» електрично активних дефектів [38]. Так, DLTS – спектри кристалів Si, що не піддавались дії гамма-випромінювання, мали пік, який відповідає дивакансії з енергією активації 0.21 – 0.23 еВ. Після опромінення дозою 10^4 Р амплітуда

цього піку зменшувалась, а після впливу гамма-випромінювання дозою $5 \cdot 10^6$ Р амплітуда даного піку збільшувалась відносно даних для неопроміненого зразка. Це свідчить про збільшення досконалості структури кристалів Si після опромінення дозою 10^4 Р, але зменшення структурної досконалості даних кристалів після опромінення дозою $5 \cdot 10^6$ Р. Результати досліджень діодів, виготовлених на основі GaAs, свідчать про монотонне покращення структурної досконалості цих кристалів з ростом дози опромінення від 10^4 Р до $5 \cdot 10^6$ Р. Останнє відповідає зменшенню амплітуди піків DLTS – спектрів для рівнів з енергією активації ~ 0.4 eV та $0.8 - 0.9$ eV під впливом гамма випромінювання вказаних доз. Ефект, який спостерігався на кремнієвих діодах, пояснюється тим, що гамма-випромінювання створює точкові дефекти – зсуває атоми Si у міжвузля та створює на їхнім місці вакансії. Під впливом ростових пружних полів такі дефекти рухаються в межах кристалу і можуть бути захоплені дивакансією. Одна із складових цього дефекту анігілює, а інша стає рухомою і дрейфує до стоків типу дислокацій, крупних комплексів вакансій, включень кисню. Цим пояснюється зростання структурної досконалості кристалів при дозі опромінення 10^4 Р.

Однак за дози опромінення $5 \cdot 10^6$ Р кількість радіаційних дефектів зростає, збільшується вірогідність утворення нових комплексів вакансій, а отже зростає дефектність зразка. Вочевидь, подібні процеси відбуваються і в кристалах GaAs з комплексами дефектів за участю вакансій As, дефектними комплексами $As_{Ga} - V_{Ga}$ та $As_{Ga} - As_i$. Зазначається, що результат впливу гамма-випромінювання вказаних доз на DLTS – спектри Si та GaAs залежить від початкового рівня дефектності кристала [38]. Все вказане добре узгоджується з ефектом «малих доз» у напівпровідникових кристалах.

Відомі дані щодо ефекта «малих доз» і для мезопористого кремнію SiMP [39]. Зокрема, в роботі [39] зразки SiMP піддавались дії гамма-квантів, а експозиційна доза змінювалась в інтервалі $5 \cdot 10^3 - 4 \cdot 10^4$ Р. Було встановлено, що радіаційне опромінення призводить до зменшення

пористості матеріалу, а діаметр деяких «стовпчастих» структурних утворень збільшується від 100 – 200 нм до 600 нм. Зазначається, що зі збільшенням експозиційної дози гамма-випромінювання ВАХ структур Al-SiMP бар'єрного типу зазнає певних змін: зменшується бар'єр при контакті Al-SiMP та зростає щільність струму насичення. Після опромінення шари SiMP стають більш низькоомними. Їхня питома електропровідність зростає від $5 \cdot 10^{-7} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ (неопромінені зразки) до $10^{-5} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ (експозиційна доза $\sim 2 \cdot 10^4 \text{ Р}$). В області напруг 0.05–0.20 В ВАХ зразків, опромінених гамма-квантами дозою $\sim 2 \cdot 10^4 \text{ Р}$, виявляє гістерезис, який має високу стабільність і пов'язаний зі зростанням струму у 20 – 30 разів. Цікаво, що стабільне значення струму при гістерезисі зберігається протягом ~ 60 діб. Потім струм зменшується і гістерезис стабілізується на 70 – 90 добі. Вказується, що внаслідок опромінення концентрація пасток в матеріалі зменшується на $\sim 80\%$, що пов'язано з їх заповненням нерівноважними носіями заряду і це призводить до зміщення рівня Фермі на $3kT$. Всі ці дані свідчать щодо впорядкування структури мезопористого кремнію та його стабілізації внаслідок впливу малих доз гамма-випромінювання.

Важливо, що ефект малих доз спостерігається не лише при впливі радіаційного випромінювання, а й у дослідях з впливом НВЧ електромагнітного випромінювання на кристалічні неоднорідні матеріали. Так, в роботі [40] було досліджено вплив НВЧ-опромінення частотою 24 ГГц протягом до 120 с на низькотемпературну фотолюмінесценцію кристалів CdTe:Cl. Виявлено збільшення інтегральної інтенсивності фотолюмінесценції після НВЧ-опромінення тривалістю 5 - 10 с, що також є проявом ефекту малих доз. Зазначається, що при НВЧ-опроміненні відбувається не лише гетерування безвипромінювальних центрів, але й генерація випромінювальних і безвипромінювальних центрів. Зауважимо, що в дослідженні [40] ефект малих доз було зафіксовано як для екситонної, так і для крайової та донорно-акцепторної смуг фотолюмінесценції CdTe:Cl.

Висвітлити особливості впливу іонізуючого випромінювання на кристалічні негомогенні матеріали, в тому числі у випадку “ефекта малих доз”, можуть дослідження композитних матеріалів, в яких частинки металів або кристалічних тіл вбудовані в певну матрицю. В цьому сенсі можна вважати композитні матеріали модельними об’єктами. Так, в роботі [31] на прикладі композиту РММА (оргскло) з наночастинками складу CdS, α -Al₂O₃ та SrO з використанням моделі Роуза-Фаулера-Вайсберга [43 — 45] теоретично досліджено радіаційну електропровідність нанокompозитів з включенням сферичних наночастинок. Включення створюють в забороненій зоні додаткові центри локалізації, енергетичний спектр яких визначається матеріалом, формою та розміром включень. Створені включеннями локалізовані стани можуть захоплювати електрони або дірки, тобто функціонувати подібно до донорних або акцепторних домішкових локалізованих станів. Чим більше розмір включень, тим більше локалізованих станів породжуються в нанокompозиті й більша частина цих станів є глибокими. Наприклад, наночастинки CdS розміром 2 нм, вбудовані в матрицю РММА, створюють за температури 300 К три глибоких енергетичних рівня. При збільшенні розміру даних частинок до 5 нм створюється вже 9 енергетичних рівнів, з яких 7 є глибокими при 300 К [31]. Встановлено, що при опроміненні нанокompозита РММА з наночастинками CdS випромінюванням з потужністю дози 10⁸ Вт/кг протягом 100 нс спочатку спостерігається зростання електропровідності на декілька порядків, після чого ця величина не змінюється. Таке зростання електропровідності обумовлено домінуванням процесу генерації носіїв заряду над процесами рекомбінації та захопленням носіїв заряду у пастки. Коли зазначені процеси приходять до “рівноваги” – величина електропровідності нанокompозиту стабілізується. Після припинення опромінення електропровідність різко зменшується до нового рівноважного стану, що пов’язано зі звільненням носіїв заряду з дрібних рівнів та їх переходом на глибокі рівні. З часом електропровідність знову спадає з причини вивільнення носіїв заряду з глибоких

рівнів та їхній подальшої рекомбінації, внаслідок чого ця величина набуває темного значення. Зазначається, що чим менше розмір наночастинок в матриці, тим вище електропровідність цього композитного матеріалу і тим швидше протікає релаксація електропровідності після припинення радіаційного опромінення.

1.3. Особливості морфології, структури та електрофізичних властивостей композитних негомогенних кристалічних матеріалів

Одним з перспективних напрямків створення матеріалів з заданими електрофізичними, фотоелектричними, механічними та іншими фізичними властивостями для потреб різних галузей: електроніка, оптика, медицина, біотехнологія тощо є розробка композитних структур, що містять частинки певних матеріалів [46 – 49]. На вістрі цього напрямку знаходяться нанокompозити завдяки домінуючому впливу квантовомеханічних ефектів на властивостей матеріалів [50 – 52]. Так, робота [53] є однією з перших, де розглядається створення напівпровідникових оптичних середовищ на основі нових двокомпонентних композитних матеріалів із включенням нанокристалів CdS, CdSe, ZnS, Tl₂S, Se.

В роботі [54] методом гарячого пресування з використанням поліетилену високої щільності та напівпровідника TiInS₂ створено композиційні матеріали типу полімер - напівпровідник і досліджено їхню електропровідність та діелектричну проникність в залежності від різних чинників. Зазначається, що з ростом концентрації TiInS₂ до 60% електропровідність даного композита збільшується з $\sim 2,85 \cdot 10^{-10} \text{ Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$ до $1,75 \cdot 10^{-7} \text{ Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$. В інтервалі 20 – 150 °C температурні залежності електропровідності композитів з TiInS₂ мають складний характер в координатах $\ln(\sigma) - 10^3/T$, зокрема містять лінійні ділянки й область мінімуму. На цій підставі робиться припущення щодо механізмів

електропровідності в зазначеному інтервалі температур. В інтервалі порівняно низьких температур домінує електронна провідність, коли електрони звільняються з пасток в результаті нагріву. У високотемпературній області електропровідність збільшується завдяки сегментальній рухливості полімерної матриці та носіям заряду, що були породжені частинками TiInS_2 . Помітний гістерезис температурних залежностей електропровідності композитів на основі TiInS_2 спостерігався лише для зразків зі вмістом напівпровідникових кристаликів 60%. Частотні залежності електропровідності композитів на основі TiInS_2 свідчать про зростання σ з частотою в діапазоні $10^2 - 10^6$ Гц. Наявність лінійних ділянок залежностей $\sigma(f)$ вказує на стрибковий механізм електропровідності. Аномальні ділянки залежності $\sigma(f)$ автори [54] пов'язують з міжфазною поляризацією Максвелл - Вагнерівського типу. Діелектрична проникність вказаних композитів майже не змінюється з частотою, але уявна частина діелектричної проникності має максимум при частоті вимірювального поля $2 \cdot 10^4$ Гц. Зі зростанням вмісту TiInS_2 до 60% дійсна та уявна компонента діелектричної проникності композиту збільшуються в 10 разів та 2,5 рази, відповідно. Робиться висновок відносно сильно вираженої релаксаційної поляризації композитів на основі поліетилену високої щільності та TiInS_2 .

У роботі [55] створено та досліджено композитні матеріали на основі полімеру РЗНТ – полі-(3-гексилтіофен) – та наночастинок кремнію для використання в якості сонячних фотоелементів. Досліджувались електрофізичні властивості матеріалів, що мали різний вміст кремнієвих наночастинок. Зразок композитного матеріалу отримували шляхом нанесення розчину полімеру у хлорбензолі на скляну основу, яку після того центрифугували для отримання однорідної плівки. Розміри наночастинок Si становили 20 – 60 нм. Вміст кремнію в матеріалі варіювався від 0 до 18%. Отримані плівки піддавались відпалу протягом 3 годин за температури 150 °С. Після відпалу електропровідність зменшувалась на 1 – 2 порядки, що автори пов'язують з виходом кисню зі зразків. Залежність

електропровідності від вмісту кремнію для відпалених зразків має максимум в області 4% об'ємної концентрації наночастинок цього елементу. Залежності $\sigma(10^3/T)$ для всіх концентрацій наночастинок мають лінійний характер, що свідчить про стрибкову провідність у полімері, коли носії заряду стрибають по локалізованих станах верхніх заповнених або нижніх вільних молекулярних орбіталей. Зазначається, що розподіл локалізованих станів матеріалів визначається гаусовим законом. Встановлено, що додавання у полімер РЗНТ наночастинок кремнію концентрацією 3,5% збільшує більш, ніж на два порядки фотопровідність матеріалу у всьому дослідженому спектральному інтервалі. Автори роботи [55] вважають, що додавання в полімер РЗНТ наночастинок кремнію не призводить до зміни механізму електропровідності а лише впливає на розподіл локалізованих електронних станів та на положення рівня Фермі композитного матеріалу.

Останнім часом значний інтерес викликає створення та дослідження морфології, структури та фізичних властивостей матеріалів, що являють собою масив наночастинок кремнію, вбудованих у широкозонну діелектричну матрицю [56, 57]. Це пов'язано з можливістю створення нових оптоелектронних приладів на основі квантово-розмірних ефектів у низько розмірному кремнії. В роботі [57] було створено аморфні багат шарові наноперіодичні структури $a\text{-SiO}_x / \text{SiO}_2$ та досліджено їхню структуру, морфологію й оптичні властивості. Шари $a\text{-SiO}_x$ формувались випаровуванням SiO пудри, а шари $a\text{-SiO}_2$ – електронно-променевим випаровуванням плавленого кварцу. Осадження зазначених шарів виконувалось на пластинчасту основу з кремнію марок КДБ-12 (100) і БКД-2300 (111), а також R – лейкосапфіру. Напилення виконувалось за тиску залишкової атмосфери $1,5 \cdot 10^{-6}$ Торр. Спочатку на основі створювали шар $a\text{-SiO}_x$, потім шар SiO_2 , а потім цей цикл повторювали, але верхнім завжди був шар SiO_2 . Товщина цього шару становила 2,8 нм, а товщина шару $a\text{-SiO}_x$ - 2,2 нм, 4,4 нм або 8,4 нм. Загальна кількість шарів матеріалу змінювалась від 50 до 64. Отримані зразки піддавались відпалу в атмосфері азоту за температур

500 – 1100 °C з кроком 100 °C протягом 2 годин для кожного значення температури. Встановлено, що нановключення Si формуються в шарах SiO_x , які розділяються шарами SiO_2 . Включення наночастинок Si у зразках розподілено квазіперіодично в напрямку напилення, чіткої періодичності розподілу наночастинок не спостерігається. Середній період отриманих структур складав $7,5 \pm 0,5$ нм, що добре узгоджується з прогнозованим значенням цього параметру. Орієнтація системи атомних площин наночастинок Si в зразках є випадковою. Середній розмір кремнієвих наночастинок становив 3,54 нм при дисперсії 1,6 нм. Автори [57] вважають, що близькість середнього розміру наночастинок кремнію до товщини шару SiO_x свідчить про те, що ці шари є обмежувачами росту наночастинок при відпалі. Спектри фотолюмінесценції зразків характеризуються широкими смугами в області 650 – 900 нм і є типовими для нанокремнію з розміром частинок 3 – 5 нм. Встановлено, що максимум фотолюмінесценції структур з меншим розміром наночастинок кремнію ($2/3$ нм) зміщується в бік менших довжин хвиль – «синій» зсув – порівняно з матеріалами, в яких розмір наночастинок кремнію становив $4/3$ і $8/3$ нм. Тобто, довжина хвилі максимуму фотолюмінесценції визначається розміром наночастинок [58]. Спектри ІЧ – пропускання наноперіодичних структур з наночастинками Si свідчать про те, що з ростом температури відпалу смуги поглинання, які характерні для мод коливань Si-O-Si у монооксиді кремнія, трансформуються у смуги коливань, властиві для диоксиду кремнію. З цих даних та зі спектрів комбінаційного розсіяння світла періодичних наноструктур з наночастинками кремнію випливає, що фазове розділення SiO_x на наночастинки кремнію та SiO_2 протікає наступним чином. Спочатку відбувається утворення нефазових кільцевих та латеральних включень Si. Далі формуються аморфні нанокластери, які кристалізуються й створюють наночастинки кремнію.

Великі очікування пов'язують також з композитами складу наностержні ZnO – наночастинки CuO та наностержні ZnO – наночастинки

Ag. Ці матеріали можуть бути застосовані для фотокаталітичного (під дією Сонця) виділення водню з водних розчинів з метою створення хімічних і газових сенсорів, польових емітерів, сонячних елементів, знезараження шкідливих відходів, створення біологічних датчиків [59 – 74].

В роботі [59] синтезовано гідротермальним методом на основі з кремнію або скла масиви наностержнів ZnO, на які далі синтезувалися наночастинки Ag або CuO. Синтез Ag було здійснено електроосадженням, а синтез CuO – методом вакуумного термічного напилення. Після формування композитів ZnO / CuO дані зразки відпалювали за температури 350 °C протягом 1 години. Як показали дослідження, для зразків ZnO / Ag розміри стержнів ZnO і наночастинок Ag були в середньому однієї величини – (30 – 40) нм. На кінці кожного стержня ZnO знаходилось 1 – 5 наночастинок срібла. Подібна ситуація спостерігається і для композитів ZnO / CuO. Проте на наночастинках CuO, що містяться на стержнях ZnO, знаходяться ще й віскери перерізом ~5 нм і менше. Останнє спостерігається лише для зразків на скляній основі. Рамановські спектри стержнів ZnO з родаміном, стержнів ZnO з наночастинками Ag і з родаміном містять відомі для родаміна лінії та деякі інші максимуми. Зазначається, що зростання сигналу зазначених раманівських спектрів за високих енергій квантів електромагнітного випромінювання обумовлено значною фотолюмінесценцією зразків ZnO / Ag. Зі спектрів оптичного поглинання зразків ZnO / CuO на скляній основі випливає, що наночастинкам CuO відповідає смуга з максимумом для 2,5 еВ. Ця енергія перевищує відповідні енергії смуг фундаментального края поглинання Cu₂O (2 еВ) і CuO (1,45 еВ), що може бути наслідком внутрішніх напружень у наночастинках. Дослідження ВАХ зразків ZnO і ZnO / CuO на скляній основі показали, що ці залежності для зразків ZnO / CuO, на відміну від залежностей для ZnO, є асиметричними та відповідають p-n переходам з верхнім шаром CuO (p-типу) і нижнім шаром ZnO (n-типу).

Пористий оксид алюмінію знайшов широке застосування в якості матриці для утворення наноструктур різного типу завдяки гексагонально-

впорядкованому розташуванню вертикально орієнтованих до поверхні пор [75 – 78]. Цей матричний матеріал дозволяє створювати композити з масивами наночастинок напівпровідників, наприклад, люмінофора, в яких кожна пора з наночастиною буде грати роль джерела світла.

В роботі [79] досліджено композитні наноструктури з матрицею, утвореною пористим анодним оксидом алюмінію різної товщини і масивами наночастинок складу $\text{ZnS}:\text{Cu}$ (5 ат%). Товщина матриць зразків становила 1, 3 і 5 мкм, діаметр пор - 80 нм. Наночастинки $\text{ZnS}:\text{Cu}$ (5 ат%) було вбудовувано в матрицю шляхом термічного випаровування суміші порошків ZnS та CuS за умов високого вакууму (не менше 10^{-5} Па). Структурно-фазовий стан зразків досліджували методом рентгенівської дифракції за довжини хвилі рентгенівського випромінювання 0.68886 А. Також виконувались дослідження зразків методом рентгенівської абсорбційної спектроскопії (EXAFS) та рентгенівської крайової абсорбційної спектроскопії (XANES). Встановлено наявність з'єднань міді та цинку з сіркою – Cu_2S та ZnS . Причому ZnS знаходиться як в кубічній модифікації (сфалерит), так і в гексагональній модифікації (вюрцит). У зразках $\text{ZnS}:\text{Cu}$ (5ат.%) + Al_2O_3 з товщиною матриці 3 і 5 мкм більша частина атомів міді перебуває у з'єднанні Cu_2S , а у зразках з товщиною матриці 1 мкм атоми міді створюють на поверхні зразка металеві частинки. Останнє пояснюється тим, що за малої товщини вказаних зразків мідь осаджується не тільки у пори, а ще й сегрегує на поверхню зразка без утворення з'єднання з сіркою. Зазначається, що міжатомна відстань $\text{Zn} - \text{S}$ для зразка з товщиною матриці 1 мкм менше, ніж для зразків з більшою товщиною матриці.

Серед усіх методів синтезу композиційних матеріалів метод електроформування відрізняється можливістю створювати «тканинні» матеріали, що знаходять широке застосування у біології, медицині, екології [80 – 85]. Зазвичай електроформуванням отримують тонкі волокна діелектричного полімерного матеріалу діаметром у декілька сотен нанометрів завдяки витягуванню відповідного електрично зарядженого

розчину чи розплаву в електричному полі. Додаванням у згаданий розчин або розплав складової з високою електропровідністю можна створювати композиційні «тканинні» матеріали з варійованими електрофізичними властивостями. Так, в роботі [86] створено композиційний матеріал з мікрочолокон сополімеру полівініліденфториду з трифторетиленом, який було оброблено поліпірролом з високою електропровідністю. За даними растрової електронної мікроскопії, волокна полівініліденфториду з трифторетиленом мають діаметр 0,5 – 2 мкм, а їх поверхня зморшкувата. Після модифікування поліпірролом полівініліденфториду з трифторетиленом поверхня волокон вкривається частинками поліпірролу. Зазначається, що невелика кількість сферичних частинок поліпірролу утворює певні скупчення між волокнами. Частотні залежності дійсної та уявної частин імпеданса матеріалів з різною величиною електропровідності показують відмінність відповідних графіків для різних зразків в діапазоні $(1 - 1,5 \cdot 10^7)$ Гц. Зазначається, що частотні залежності уявної частини імпедансу досліджених зразків мають максимум в області частот 10 – 100 Гц. Автори [86] вважають, що електропровідність композиційного матеріалу визначається провідністю волокон з частинками поліпірролу, випадковими контактами волокон між собою та електродами вимірюючого пристрою. Вказується, що зважаючи на отримані дані, для даного композитного матеріалу саме модель полімерного електроліту є найбільш близькою до дійсності.

1.4 ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 1

1. Суттєво нерівноважні умови вирощування об'ємних кристалів зумовлюють виникнення структурних неоднорідностей різних розмірностей та типів, параметри яких закономірно змінюються в напрямку росту. Це спостерігалось на різних об'ємних

негомогенних кристалічних системах, включаючи монокристали та полікристали, незалежно від кількості компонент у їхньому складі. Зазначений розподіл параметрів дефектної структури неодмінно призводить до виникнення неоднорідностей електрофізичних та фотоелектричних параметрів негомогенних кристалічних систем. Основними причинами виникнення неоднорідностей, вочевидь, є відхилення від стехіометрії, викривлення фронту кристалізації та флуктуаційні процеси в його області.

2. Дефекти, що утворюються внаслідок механічної обробки поверхні об'ємних кристалічних неоднорідних систем, а також зміни структури кристалів в результаті легування можуть суттєво впливати на механічні властивості кристалічних матеріалів.
3. При дії іонізуючого випромінювання, експозиційна доза якого становить $(10^4 - 10^5)$ Р, спостерігається покращення електричних та фотоелектричних властивостей широкого кола неоднорідних кристалічних матеріалів (ефект «малих доз»), що пояснено радіаційним відпалом початкових дефектів структури.
4. Модифікація електричних та фотоелектричних властивостей різноманітних кристалічних матеріалів під дією іонізуючого випромінювання більшої експозиційної дози визначається піннінгом рівня Фермі.
5. Зміна складу композитних матеріалів, особливо на основі полімеру та наночастинок кристалічних матеріалів, забезпечує управління в широких межах електричними та фотоелектричними властивостями таких матеріалів, що відповідає потребам широкого кола практичних використань.

РОЗДІЛ 2

МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ ЕЛЕКТРИЧНИХ ТА ФОТОЕЛЕКТРИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ НЕГОМОГЕННИХ КРИСТАЛІЧНИХ МАТЕРІАЛІВ

В попередньому розділі відзначалось, що різноманітні дефекти будови кристалів у багатьох випадках визначають їх електричні та фотоелектричні властивості. Причому дефекти різних типів пов'язані між собою і неоднорідно розподілені в об'ємі кристала. На підставі цього такі кристали можна вважати своєрідними неоднорідними системами, при дослідженні яких необхідно використовувати відповідні методи. Вочевидь при розробці методів дослідження потрібно враховувати закономірності впливу дефектів на зазначені властивості кристалів. З іншого боку ці закономірності можуть визначати принципи дії та технічні характеристики електронних приладів, створених на основі кристалів. Цей розділ присвячено головним чином оригінальним методам дослідження високоомних кристалів сімейства $A^{II}B^{VI}$ та методу вимірювання рівня радіації, що ґрунтується на використанні таких кристалів.

2.1. Безконтактні методи вимірювання питомого електроопору високоомних твердих розчинів кристалічних напівпровідників

Загальновідомо, що дані, одержані шляхом вимірювання питомого електроопору кристалічних матеріалів в змінному чи постійному електричному полі, містить інформацію щодо однорідності їх структури. При цьому характер частотних залежностей питомого електроопору зразків, а також координатного розподілу цієї величини визначається природою макроскопічних неоднорідностей складу та будови і відповідно особливостями електронних процесів. Важливо, що у випадку дослідження

високоомних напівпровідників найбільш інформативним є низькочастотний діапазон вимірювань (до 100 кГц). Проте питомий електроопір кристалічних матеріалів в постійному електричному полі зазвичай використовують для визначення їх придатності для тих, чи інших практичних застосувань.

Однією з проблем вимірювання питомого електроопору високоомних кристалів як у змінному, так і в постійному полі є створення омичних контактів до зразка. Адже відхилення властивостей контактів від омичних зумовлює електронні процеси, які суттєво впливають на точність вимірювань. Крім того вимірювання питомого електроопору даних матеріалів в постійному електричному полі зазвичай виконуються з використанням високих напруг (близько 1 кВ). Це може спричинити додатковий непередбачуваний вплив на електронні процеси в матеріалі.

Щоб уникнути перелічених недоліків нами було запропоновано безконтактний метод вимірювання питомого електроопору високоомних кристалічних матеріалів.

2.1.1. Метод вимірювання питомого електроопору високоомного напівпровідника в змінному електричному полі [87]

Відомий чотирьохзондовий метод вимірювання питомого електроопору матеріалу [88], в основу якого покладено вимірювання напруги та сили струму в системі, утвореній чотирма зондами, які контактують з поверхнею напівпровідника.

Головні недоліки цього методу у випадку вимірювання питомого електроопору високоомного напівпровідника полягають у вимірюванні дуже слабкого струму та необхідності забезпечення омичного контакту між кожним із зондів та напівпровідником.

Найбільш близьким за технічним змістом є метод вимірювання питомого електроопору високоомних твердих розчинів напівпровідників [89], оснований на вимірюванні в низькочастотній області залежності

тангенса кута діелектричних втрат плоского конденсатора, між пластинами якого помістили напівпровідник, електрично ізолювавши його поверхні від електродів за допомогою тонких діелектричних шарів.

При реалізації цього способу припускають, що питомий електроопір вказаних шарів суттєво перевищує такий же параметр досліджуваного зразка. Крім того, відносна діелектрична проникність зразка заздалегідь відома й не залежить від частоти змінного електричного поля. Усі ці припущення, як правило, не виконуються у випадку високоомних твердих розчинів напівпровідників, наприклад $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ [90], для яких характерні високі (близько 10^{10} Ом см [91]) значення питомого електроопору в сталому електричному полі та частотна залежність відносної діелектричної проникності в низькочастотній області.

В основу нашого способу покладено задачу розширення функціональних можливостей відомого способу завдяки підвищенню точності вимірювання питомого електроопору високоомних твердих розчинів напівпровідників шляхом урахування частотної залежності діелектричних параметрів зразка та значень діелектричних проникності та питомого електроопору діелектричних шарів.

Поставлена задача вирішується тим, що в способі вимірювання питомого електроопору високоомних твердих розчинів напівпровідників шляхом вимірювання тангенса кута діелектричних втрат спеціального конденсатора, який утворено за допомогою плоских електродів, діелектричних шарів та досліджуваного зразка, у залежності від частоти змінного електричного поля в низькочастотній області відповідно до винаходу вимірюють не лише тангенс кута діелектричних втрат, але й електроємність вказаного конденсатора. Потім, використовуючи відповідні формули, враховують діелектричні параметри не лише зразка, а й діелектричних шарів.

Пристрій для вимірювання питомого електроопору твердих розчинів напівпровідників складається (рис. 2.1) з моста змінного струму 1 та

вимірювального конденсатора зі зразком. Цей конденсатор утворено електродами 2, діелектричних шарами 3 та зразком 4. Електроди 2 електрично з'єднані з мостом змінного струму 1. Між електродами 2 розміщено зразок 4, який електрично ізолювано від електродів 2 діелектричними шарами 3.

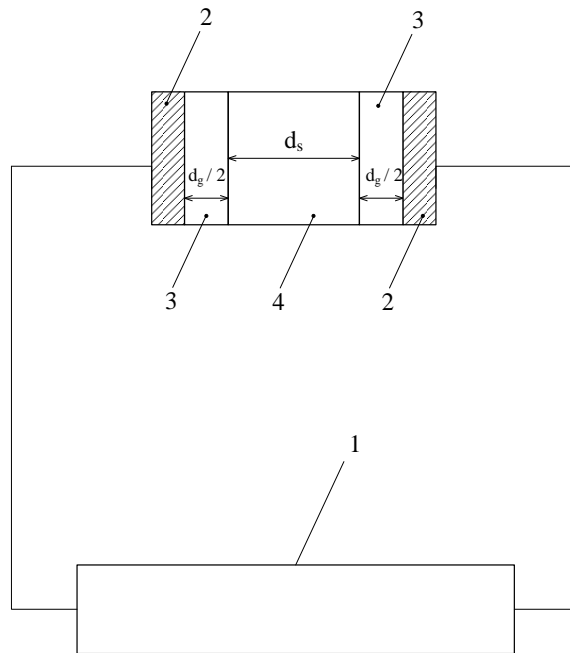


Рис. 2.1 – Блок-схема пристрою для вимірювання питомого електроопору високоомних твердих розчинів напівпровідників. 1 – міст змінного струму, 2 – вимірювальний конденсатор зі зразком, утворений електродами, 3 – діелектричні шари, 4 – зразок.

Діелектричні шари запобігають впливу на результати вимірювання контактних явищ в області електродів.

При вимірюванні питомого електроопору високоомних твердих розчинів напівпровідників виконують такі операції: а) зразок 4 розміщують між електродами 2, ізолювавши його попередньо від електродів за допомогою діелектричних шарів 3 б) вимірюють електроємність C_e та тангенс кута діелектричних втрат $tg\delta_e$ системи електроди - зразок, в) питомий електроопір зразка в змінному електричному полі ρ_s визначають,

використовуючи відоме з літературних джерел значення діелектричної проникності кристала (матеріала) за допомогою формули

$$\rho_s = \frac{d_s + \sqrt{d_s^2 - 4 \left[(A \cdot B - K)^2 \cdot (\omega \varepsilon_0 \varepsilon'_s)^2 + \varepsilon'_s d_s A \cdot (A \cdot B - K) \right]}}{2 \cdot \left[(A \cdot B - K) \cdot (\omega \varepsilon_0 \varepsilon'_s)^2 + \varepsilon'_s d_s A \right]} \quad (2.1)$$

де $A = \varepsilon_0 \omega t g \delta_e$, $B = \frac{\varepsilon'_g \rho_g^2 d_g}{1 + (\omega \varepsilon_0 \varepsilon'_g \rho_g)^2}$, $K = \frac{\rho_g d_g}{1 + (\omega \varepsilon_0 \varepsilon'_g \rho_g)^2}$, ρ_g - питомий електроопір діелектричних шарів, ε'_g - діелектрична проникність діелектричних шарів, які визначені заздалегідь, ε_0 - діелектрична стала, ω - циклічна частота електричного поля, $\gamma\rho_s$ використовують для одержання уточненого значення ε'_s за допомогою співвідношення

$$\varepsilon'_s = \frac{\rho_s^2 d_s + \sqrt{\rho_s^2 d_s^4 - 4(D - B)^2 (\varepsilon_0 \omega \rho_s)^2}}{2(D - B) (\varepsilon_0 \omega \rho_s)^2} \quad (2.2)$$

в якому $D = \frac{S}{\varepsilon_0 C_e \omega^2}$, S - площа робочих граней зразка та діелектричних шарів.

Далі повторюють ті ж розрахунки до тих пір, поки ε'_s не буде відрізнятись від значення цього ж параметра в попередній ітерації в межах похибки вимірювань.

2.1.2. Метод вимірювання питомого електроопору високоомного напівпровідника в змінному електричному полі, що враховує дисперсію комплексної діелектричної проникності [92]

В попередньому пункті описано спосіб вимірювання питомого електроопору високоомного напівпровідника в змінному електричному полі. Недоліком цього способу є те, що питомий електроопір для сталого

електричного поля визначають, використовуючи заздалегідь визначену функціональну залежність відношення цієї величини до електроопору у змінному полі як функцію відносної діелектричної проникності зразка. Проте визначення такої залежності може бути здійснене лише експериментально і забезпечує визначення лише середнього для певного значення діелектричної проникності зразка відношення вказаного відношення електроопорів. Це призводить до зниження точності вимірювань, адже кожен конкретний зразок має свою особливу частотну залежність діелектричної проникності від частоти. Така залежність визначається особливостями дефектної структури зразка та неоднорідностей складу.

Для подолання вказаного недоліку запропоновано спосіб вимірювань, який реалізується за допомогою того ж обладнання та таких же формул (тобто (2.1) та (2.2)) для розрахунку електроопору та діелектричної проникності матеріалу зразка. При цьому не використовують заздалегідь визначену залежність відношення питомого електроопору для сталого поля до електроопору у змінному струмі як функцію відносної діелектричної проникності зразка. Але вимірювання тангенса кута діелектричних втрат та електроємності вимірювального конденсатора зі зразком виконують для декількох частот поля. Питомий електроопір зразка в сталому електричному полі визначають за мінімумом функції

$$F(\rho_c) = \sum_{i=1}^n \left(\frac{1}{2\pi f_i \cdot \varepsilon_0 \cdot \varepsilon'_{si} \cdot \rho_{si}} - \frac{1}{2\pi f_i \cdot \varepsilon_0 \cdot \varepsilon'_{si} \cdot \rho_c} \right)^2,$$

де n – кількість частот поля, для яких відбувається вимірювання. Значення цієї функції обчислюють для відомого з літературних джерел інтервалу величин питомого електроопору зразка постійному струму ρ_c . На рис. 2.2 наведено залежність функції $F(\rho_c)$ для одного із зразків. Остаточо

питомий електроопір зразка постійному струму приймають таким, що

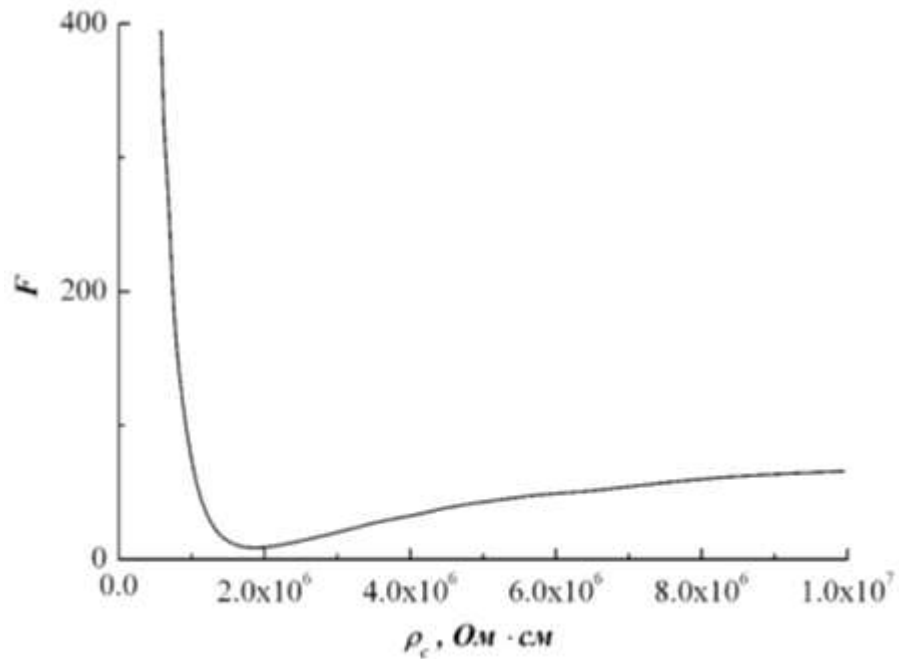


Рис. 2.2 – Залежність функції $F(\rho_c)$ від питомого електроопору зразка ρ_c постійному струму.

відповідає мінімуму зазначеної функції. Для даних, наведених на рис. 2.3, шуканий питомий електроопір зразка близький до $2 \cdot 10^6$ Ом·см.

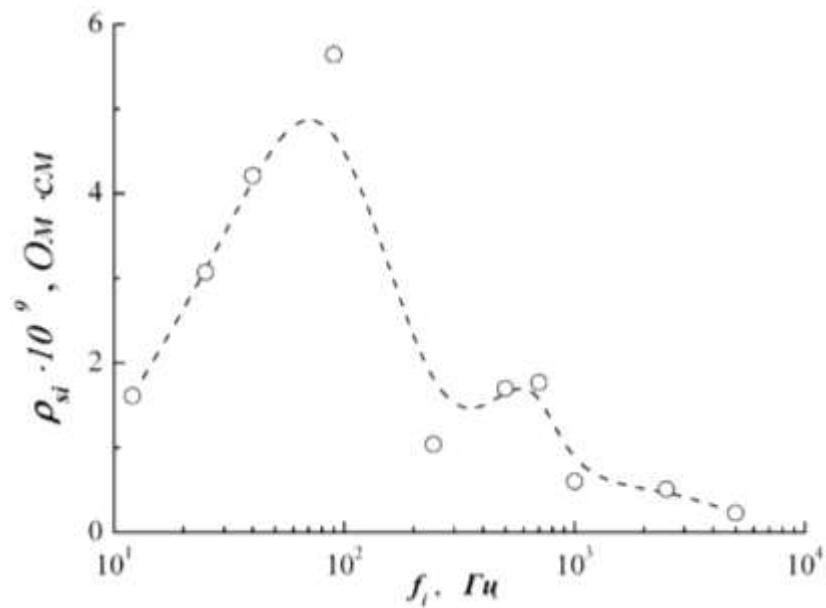


Рис. 2.3 – Частотна залежність питомого електроопору зразка змінному струму.

2.2 Методи визначення розподілу електрофізичних неоднорідностей в кристалічних матеріалах

Добре відомо, що в залежності від складу, розмірів, методу та умов вирощування кристалічні зливки мають свої типові електрофізичні неоднорідності. Зокрема для злиwkів напівпровідникових кристалів, вирощених з розплаву, характерні неоднорідності складу та дефекти структури різних масштабних рівнів, що зазвичай зумовлюють особливості цілої низки фізичних властивостей, включаючи електрофізичні. Крім того різні практичні призначення зумовлюють свої вимоги щодо електрофізичних властивостей кристалів та їх однорідності. Тому і до тепер залишається актуальною як в науковому, так і в практичному плані розробка нових методів дослідження неоднорідностей електрофізичних властивостей кристалічних злиwkів. Далі викладено оригінальні методи визначення електрофізичних неоднорідностей в усьому зливку та його окремих частинах.

2.2.1. Метод визначення розподілу електрофізичних неоднорідностей в кристалічних матеріалах в формі пластини

Відомий спосіб визначення однорідності електрофізичних параметрів кристалів, що отримав назву "опору розтікання" [93]. Метод заснований на вимірюванні електроопору постійному струму зразка у формі пластини з використанням точкового електричного контакту. Цей електрод переміщують відносно зразка. Інший електрод утворює електричний контакт з протилежною поверхнею зразка.

До недоліків цього способу відносяться чутливість лише до тих неоднорідностей, що дають внесок в питому об'ємну електропровідність при сталому електричному струмі, та суттєвий вплив на результати вимірювань приповерхневих напівізолюючих шарів. Цей вплив важко врахувати через залежність електропровідності шарів від координати електрода, що

зумовлюється відповідною залежністю їх товщини та електрофізичних властивостей.

Крім того, відомий спосіб визначення електрофізичних неоднорідностей [94], заснований на використанні електрода в формі голки, що переміщують відносно зразка, поміщеного в мікрохвильовий резонатор. Зразок не має механічного контакту з електродом. Здійснюючи цей спосіб, в залежності від координат електрода вимірюють електрофізичні параметри резонатора в області надвисоких частот.

Недоліками останнього способу є наступні: 1) неможливість визначення розподілу неоднорідностей, що зумовлюють вплив на діелектричні параметри в низькочастотній області, 2) високі вимоги щодо паралельності поверхонь зразка та незмінності відстані між ним та рухомих електродом, 3) висока вартість обладнання та відповідно визначення розподілу електрофізичних неоднорідностей.

Найбільш близьким за технічним змістом є спосіб визначення неоднорідності кристала [95], оснований на вимірюванні в змінному електричному полі залежності сигналу від координати зонда, утвореного коаксіальними електродами.

Зазначений спосіб має наступні недоліки: 1) неможливість одержання окремо розподілу неоднорідностей, що визначають діелектричну проникність або діелектричні втрати; 2) високі вимоги щодо геометрії зразка та конструкції пристрою для переміщення електрода; зокрема, при реалізації способу відстань між електродами та зразком повинна бути сталою; 3) низька чутливість. Зазначимо, що недоліки 1) та 3) взаємопов'язані і зумовлені геометричними характеристиками та конфігурацією електричного поля коаксіальних електродів. Саме мала відстань між електродами визначає те, що практично вся енергія електричного поля зосереджена в області поза зразком. Фактично, на зразок діє лише суттєво неоднорідне крайове поле двох коаксіальних електродів. Загальновідомо, що енергія цього поля набагато менша за енергію поля, зосередженого між коаксіальними

електродами. З іншого боку, суттєво неоднорідний характер поля унеможлиблює визначення діелектричних сталих зразка.

З метою подолання перелічених недоліків нами запропоновано спосіб [96], в якому використовують систему, утворену плоским електродом та електродом у формі кулі. При реалізації способу (див. рис. 2.4) виконують такі операції:

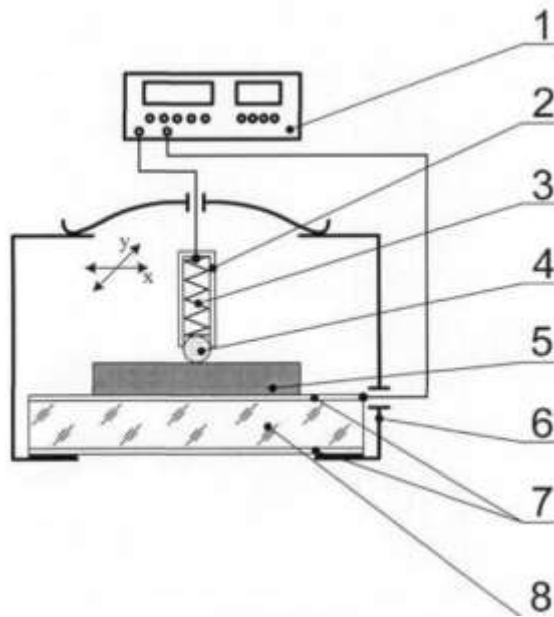


Рис. 2.4 – Пристрій для дослідження електрофізичних неоднорідностей кристалічних матеріалів у формі пластини. 1 – мост змінного струму; 2 – тримач; 3 – пружний елемент; 4 – електрод у формі кулі; 5 – досліджуваний зразок; 6 – електричний екран; 7 – плоский електрод; 8 – прозорий ізолятор.

а) на плоский електрод 7 ізолятора 8 розміщують еталонний зразок 5 товщини d з рівномірним розподілом діелектричної проникності ε' та коефіцієнта діелектричних втрат ε'' , значення яких відомі заздалегідь; б) на іншу поверхню еталонного зразка 5 розміщують електрод в формі кулі 4; в) вимірюють електроємність C та тангенс кута діелектричних втрат $\operatorname{tg}\delta$ системи електроди - еталонний зразок; г) видаляють еталонний зразок 5 з плоского електрода 7 та встановлюють відстань між електродом 7 та електродом в формі кулі 4 рівною d ; д) вимірюють електроємність C_0 та

тангенс кута діелектричних втрат $tg\delta_0$ системи електрод в формі кулі - плоский електрод; розраховують коефіцієнти S_{ef} та K_{ef} згідно формул

$$S_{ef} = \frac{(C - C_0)d}{\varepsilon_0(\varepsilon' - 1)}, \quad (2.3)$$

$$K_{ef} = \frac{\varepsilon''(C - C_0)}{\varepsilon'(C tg\delta - C_0 tg\delta_0)}. \quad (2.4)$$

(ε_0 - електрична стала); е) на електрод 7 розміщують досліджуваний зразок 5 товщини d ; ж) на іншу поверхню досліджуваного зразка 5 розміщують електрод в формі кулі 4; з) переміщуючи цей електрод відносно поверхні досліджуваного зразка 5, для кожного i -го положення цього електрода вимірюють електроємність C_i та тангенс кута діелектричних втрат $tg\delta_i$ системи електроди – досліджуваний зразок, і) визначають локальні значення діелектричної проникності та коефіцієнта діелектричних втрат згідно формул

$$\varepsilon'_i = \frac{(C_i - C_0)d}{\varepsilon_0 S_{ef}} + 1 \quad i \quad (2.5)$$

$$\varepsilon''_i = \varepsilon'_i \cdot K_{ef} \cdot \frac{(C_i \cdot tg\delta_i - C_0 \cdot tg\delta_0)}{(C_i - C_0)}. \quad (2.6)$$

2.2.2. Метод визначення розподілу електрофізичних неоднорідностей в кристалічному злитку циліндричної форми [97]

Однією з актуальних проблем сучасної фізики твердого тіла, як зазначалось вище, є дослідження впливу неоднорідностей ростової природи на електричні та фотоелектричні властивості кристалів. Через різноманіття типів таких неоднорідностей існуючі способи їх виявлення не завжди можуть використовуватись за зазначеним призначенням. Це спонукало нас до розробки нового способу визначення електрофізичних неоднорідностей в

кристалах. Особливість способу полягає у вирішенні проблеми виявлення та локалізації в об'ємі кристалічної заготовки циліндричної форми дефектів та неоднорідностей ще до виготовлення з неї кристалічних елементів.

Відомий спосіб визначення неоднорідностей кристалічного матеріалу [95], що ґрунтується на вимірюванні в змінному електричному полі залежності сигналу від координати зонда, утвореного коаксіальними електродами. Недоліками цього способу є: 1) неможливість одержання окремо розподілу неоднорідностей, що впливають на діелектричну проникність або на діелектричні втрати, 2) високі вимоги щодо геометрії зразка та конструкції пристрою для переміщення електрода; зокрема, при реалізації способу відстань між електродами та зразком повинна бути якомога меншою та сталою; 3) низька чутливість.

Найбільш близьким за технічним змістом є спосіб визначення неоднорідностей кристалічного матеріалу [96], який оснований на переміщенні сферичного електрода відносно зразка кристалічного матеріалу у формі пластини. Цей електрод контактує з поверхнею зразка в області, що має форму плями. Інший електрод у формі плоскої пластини контактує з усією протилежною поверхнею зразка, залишаючись увесь час нерухомим відносно цієї поверхні. При реалізації способу для кожного з положень рухомого електрода вимірюють тангенс кута діелектричних втрат $tg\delta_i$ та електроємність C_i системи електроди – зразок, визначають локальні значення діелектричної проникності та коефіцієнта діелектричних втрат згідно з виразами (2.5) та (2.6)

Недоліком цього способу є те, що висока чутливість визначення електричної неоднорідності можлива лише за умови, якщо зразок має форму пластини. У той же час відомо, що вирощені кристали зазвичай мають форму циліндра, тому даний спосіб не дозволяє тестувати такі зразки. Зазначимо, що визначення не лише просторового розподілу (по усьому об'єму циліндричного кристалу) неоднорідностей електричних властивостей, але й їх анізотропії дозволяє обирати для подальшої обробки тільки якісні частини

кристалу, уникнувши таким чином витрат на подальшу обробку (різання, механічне шліфування, полірування, тощо) неякісних частин кристала.

В основу запропонованого способу поставлено задачу підвищення чутливості визначення в кристалічному зразку циліндричної форми просторового положення електрофізичних неоднорідностей з одночасним встановленням їх анізотропії. Ця задача вирішується тим, що в способі визначення розподілу електрофізичних неоднорідностей в кристалічному матеріалі шляхом переміщення електрода відносно поверхні зразка з одночасним вимірюванням в змінному електричному полі для кожного з положень рухомого електрода тангенса кута діелектричних втрат $tg\delta_i$ та електроємності C_i системи електроди – зразок і визначенням локальних значень діелектричної проникності та коефіцієнта діелектричних втрат, згідно з виразами (2.5) та (2.6), за параметр d приймають діаметр зразка, використовують два рухомих електрода в формі циліндра, бокова поверхня яких контактує з циліндричною поверхнею зразка в діаметрально протилежних точках, вимірювання послідовно виконують при першій та другій орієнтаціях системи електродів, які відрізняються одна від одної поворотом електродів на кут 90° , визначають коефіцієнти анізотропії електрофізичних властивостей, виконавши розрахунки, згідно з виразами

$$K' = \frac{\varepsilon'_{1i}}{\varepsilon'_{2i}} \text{ та } K'' = \frac{\varepsilon''_{1i}}{\varepsilon''_{2i}}.$$

На відміну від відомого способу в запропонованому нами способі визначення розподілу електрофізичних неоднорідностей в кристалічному матеріалі для дослідження зразка в формі циліндра використовують не систему електродів куля – площина, а систему електродів циліндр – циліндр. Причому осі обох циліндрів лежать в площині, перпендикулярній до осі зразка, а точки їх контакту зі зразком знаходяться на прямій, що проходить через цю вісь, тобто є діаметрально протилежними. Система електродів у складі двох циліндрів забезпечує більшу чутливість визначення електрофізичних неоднорідностей в зразку в формі циліндра, ніж система

куля – площина, як це було реалізовано в прототипі. Для наочного доказу цього скористаємось картиною електричних силових ліній, пам'ятаючи, що їх густина пропорційна модулю напруженості електричного поля. Доцільно припустити однакову поверхневу густину заряду як на сферичному, так і на циліндричному електродах. За цієї умови густина силових ліній поля буде однаковою поблизу поверхні вказаних електродів. На рисунках 2.5 та рис. 2.6 показано картини силових ліній поля систем циліндричних електродів зі зразком та сферичного та плоского електродів також зі зразком, відповідно.

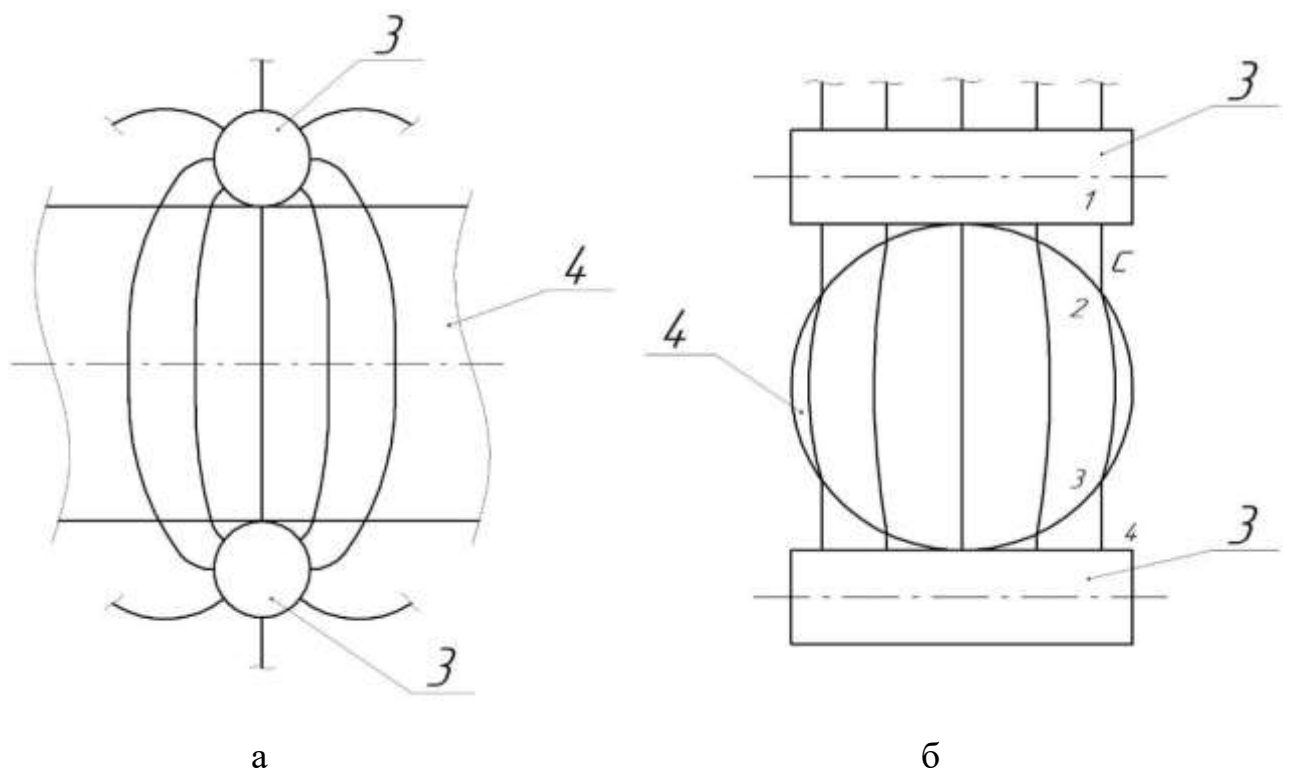


Рис. 2.5 – Картини силових ліній поля систем циліндричних електродів зі зразком при орієнтації осей електродів перпендикулярно (а) та паралельно (б) площині рисунка.

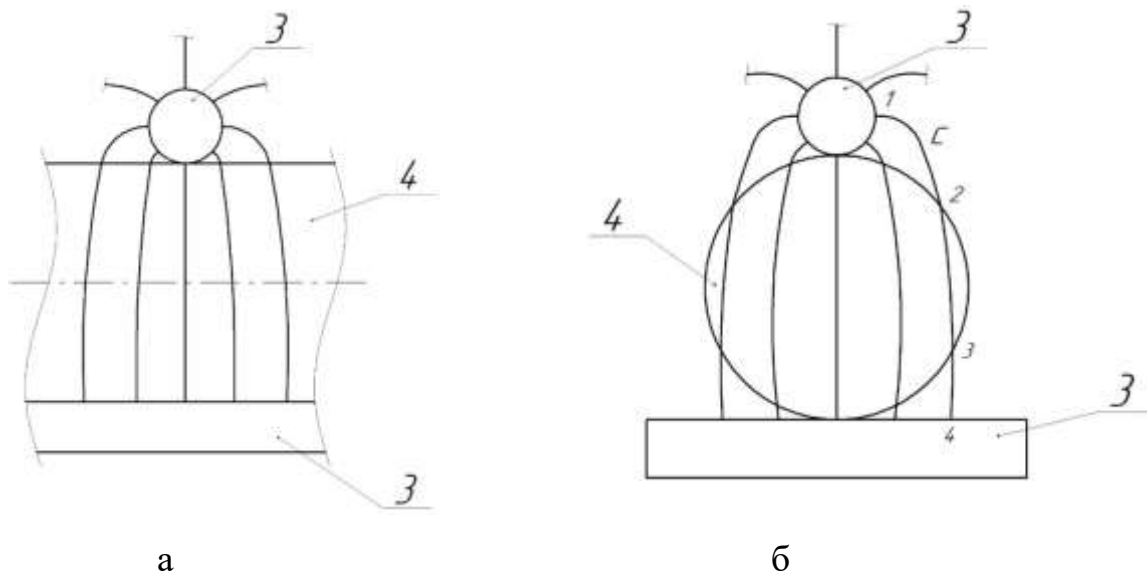


Рис. 2.6 – Картини силових ліній поля системи сферичний та плоский електроди зі зразком при орієнтації осі зразка паралельно (а) та перпендикулярно (б) площині рисунка.

На цих картинах не відображено заломлення силових ліній на межі зразок – повітря, яке не має принципового значення для подальшого розгляду. Зазначимо, що рисунки 2.5а та 2.6а відповідають випадку, коли площина рисунку співпадає з віссю зразка, а рисунки 2.5б та 2.6б – коли ця вісь перпендикулярна площині рисунка. Як бачимо, в усіх випадках поле в межах зразка неоднорідне. Причому у випадках 2.5а та 2.6а картини силових ліній поля не мають суттєвих відмінностей для обох систем електродів зі зразком. У той же час у випадках 2.5б та 2.6б спостерігаються суттєві відмінності вказаних картин і відповідно різні розподіли енергії поля в межах зразка та повітря для вказаних систем електродів та зразка. Щоб переконатись в цьому звернемо увагу на силову лінію с, яка перетинає як зразок, так і повітря.

Принципово важливо, що у випадку системи циліндричних електродів (див. рис. 2.5б) відносна довжина ділянки цієї лінії в межах зразка, обмежена точками 2-3, суттєво більша, ніж у випадку системи електродів куля – площина (див. рис. 2.6 б). Саме цим забезпечується більша чутливість до

електричних неоднорідностей пристрою, за допомогою якого реалізовано запропонований спосіб. Відмінність запропонованого способу від прототипу полягає також в тім, що вимірювання виконують для двох орієнтацій системи електродів відносно циліндричного зразка і завдяки тому більш повно характеризують анізотропію його електрофізичних властивостей, шляхом визначення вказаних вище коефіцієнтів K' та K'' .

На рис. 2.7 показано схему пристрою, що реалізує запропонований спосіб. Цей пристрій складається з моста змінного струму 1, тримача електродів 2, що жорстко з'єднує між собою два електрода у формі циліндра 3, які котяться по поверхні зразка 4, ізолятора 5 та екрана 6. При цьому електроди у формі циліндра 3 механічно та електрично контактують з поверхнею зразка 4. Останній знаходиться на ізоляторі 5. Електроди 3 електрично з'єднані з мостом змінного струму 1. Тримач електродів 2 призначений також для їх переміщення по поверхні зразка 4 та забезпечення сталої механічної дії електродів на поверхню зразка. Екран 6 забезпечує захист сигналу вимірювань від зовнішніх електричних впливів. Переміщення електродів здійснюється покроково з дискретністю, яка визначається характером неоднорідності зразка і визначається заздалегідь.

Перед реалізацією способу використовують еталонний зразок циліндричної форми з такими ж геометричними розмірами, як і у досліджуваного зразка та з відомими і в той же час однорідними та ізотропними значеннями діелектричної проникності ε' та коефіцієнта діелектричних втрат ε'' ; для довільного положення електродів 3 відносно поверхні еталонного зразка вимірюють тангенс кута діелектричних втрат $tg\delta$ та електроємність C системи електроди – зразок, крім того вимірюють тангенс кута діелектричних втрат $tg\delta_0$ та електроємність C_0 електродів та з'єднувальних провідників без зразка, потім, використовуючи ці величини, визначають значення ефективної площі зразка S_{ef} та ефективного коефіцієнту втрат K_{ef} згідно формул

$$S_{ef} = \frac{(c - c_0)d}{\varepsilon_0(\varepsilon' - 1)} \quad \text{та} \quad K_{ef} = \frac{(c - c_0)\varepsilon''}{(\text{ctg}\delta - c_0\text{tg}\delta_0)\varepsilon'}$$

де d – діаметр зразка, ε_0 – електрична стала, Одержані параметри

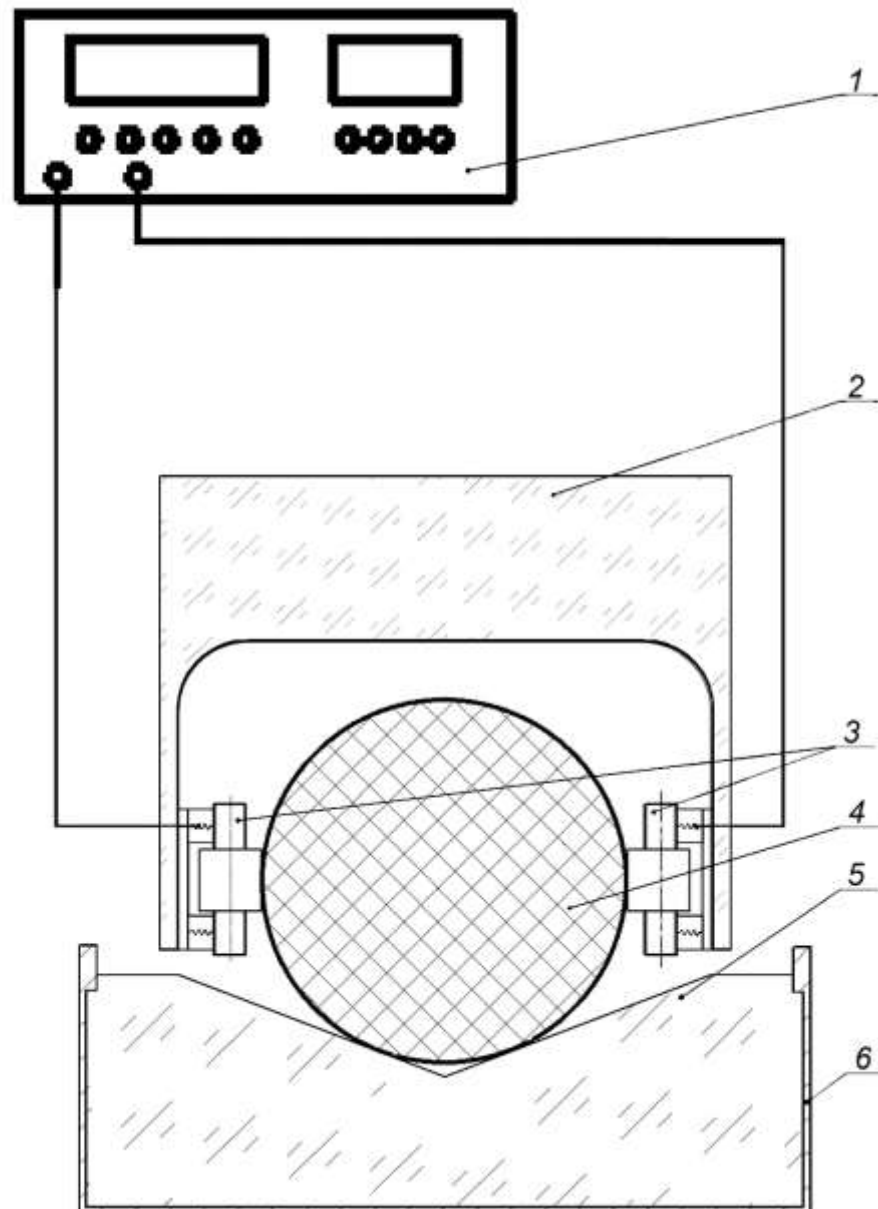


Рис. 2.7 – Схема пристрою за допомогою якого реалізується запропонований спосіб визначення неоднорідностей.

використовують при здійсненні запропонованого способу. Для одержання розподілу електрофізичних неоднорідностей виконують наступні операції: а)

з'єднують електроди 3 з мостом змінного струму 1; б) вимірюють тангенс кута діелектричних втрат $tg\delta_0$ та електроємність C_0 електродів й з'єднувальних провідників; в) розміщують зразок 4 на ізоляторі 5; г) здійснюють механічний та електричний контакти електродів 3 зі зразком, д) переміщуючи електроди 3 відносно поверхні зразка в напрямку його осі, вимірюють для першої орієнтації електродів 3 відносно поверхні зразка 4 електроємність C_{1i} та тангенс кута діелектричних втрат $tg\delta_{1i}$ системи електроди – зразок, використовуючи попередньо визначені значення ефективної площі зразка S_{ef} та ефективного коефіцієнту втрат K_{ef} , визначають локальні значення діелектричної проникності та коефіцієнта діелектричних втрат згідно з виразами

$$\varepsilon'_{1i} = \frac{(c_{1i} - c'_0)d}{\varepsilon_0 S_{ef}} + 1$$

та

$$\varepsilon''_{1i} = \varepsilon'_{1i} K_{ef} \frac{(c_{1i} tg\delta_{1i} - c'_0 tg\delta_0)d}{c_{1i} - c'_0} + 1,$$

е) повертають електроди 3 в початкове положення, д) обертають ці електроди на кут 90^0 відносно осі зразка, е) повторюють операцію «в», одержуючи таким чином сукупність значень ε'_{2i} та ε''_{2i} для другої орієнтації електродів 3 відносно поверхні зразка, є) одержують залежність вздовж осі зразка коефіцієнтів анізотропії електрофізичних властивостей K' та K'' .

На рис. 2.8 зображено зміну вздовж осі зразка ZnSe величини ε' для орієнтацій 1 та 2 електродів 3 відносно його поверхні. Видно, що при орієнтації 1 електродів в області, віддаленій від краю зразка на 30 мм, спостерігається електрична неоднорідність. В той же час ця неоднорідність не спостерігається в зміні вздовж осі зразка величини ε'' для вказаних орієнтацій електродів 3 відносно його поверхні зразка (рис. 2.9).

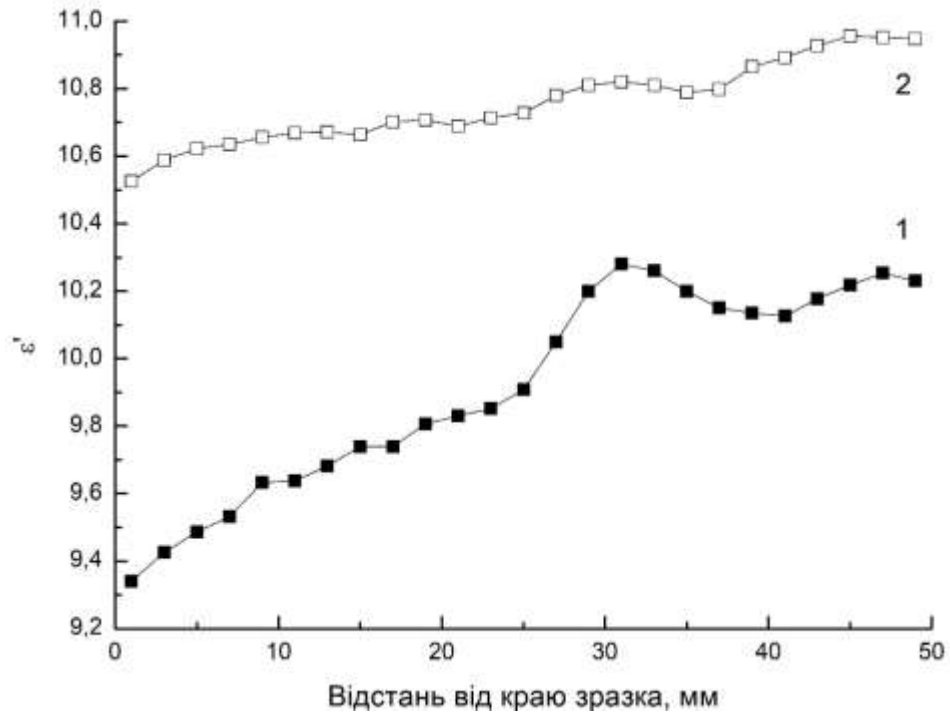


Рис. 2.8 – Зміна вздовж осі зразка ZnSe величини ϵ' для орієнтацій 1 та 2 циліндричних електродів відносно його поверхні.

На рис. 2.10 зображено зміну коефіцієнта анізотропії K' вздовж осі вказаного зразка. Бачимо, що віддалена від краю зразка на відстань 30 мм неоднорідність є електрично анізотропною.

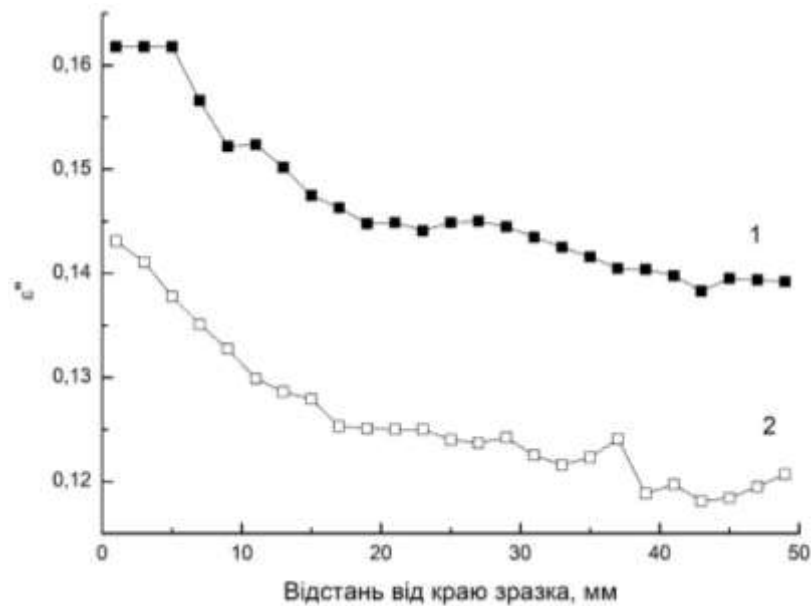


Рис. 2.9 – Зміна вздовж осі зразка ZnSe величини ϵ'' для орієнтацій 1 та 2 циліндричних електродів відносно його поверхні.

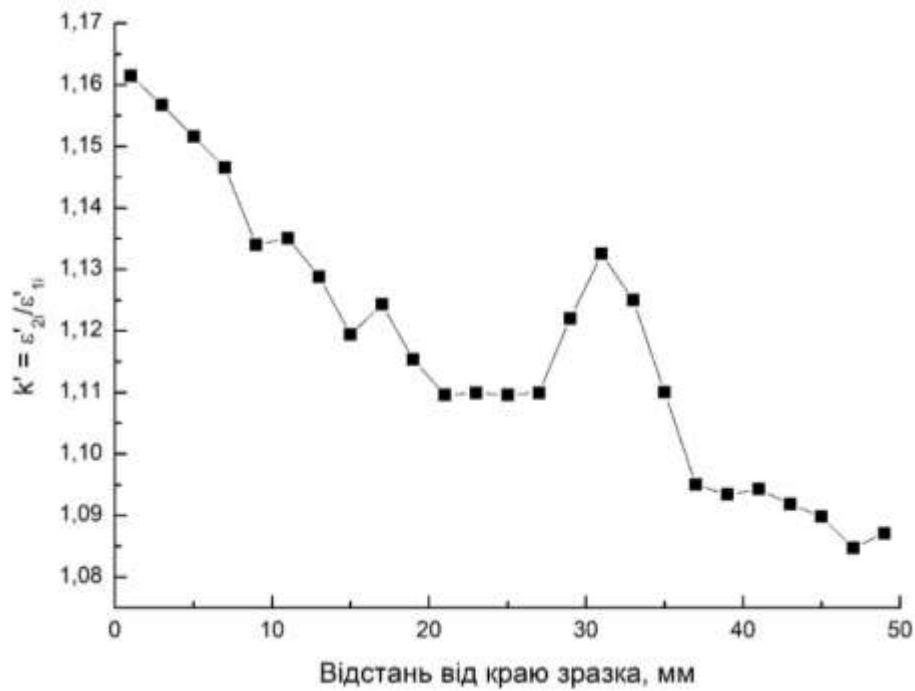


Рис. 2.10 – Зміна вздовж осі зразка ZnSe коефіцієнта анізотропії K' .

2.3. Метод визначення фотоактивних центрів в кристалічних матеріалах [98]

В роботі [99] запропоновано метод скануючої фотодіелектричної спектроскопії локалізованих станів носіїв заряду. Метод заснований на вимірюванні з високою чутливістю спектральних залежностей приростів під дією світла дійсної та уявної частин комплексної діелектричної проникності зразка та визначенні з цих залежностей характеристичних довжин хвиль світла, яким відповідає якісна зміна стану нерівноважних носіїв заряду. Апробація цього методу на вирощених з розплаву кристалах CdZnTe показала, що метод не дозволяє виявляти стани носіїв, енергетичні рівні яких знаходяться поблизу середини забороненої зони цих матеріалів. Тому виникла необхідність модифікації методу шляхом подолання зазначеного недоліку.

При вирішенні цієї задачі також вимірюють прирости ефективних значень діелектричної проникності $\Delta\epsilon'_{ef}$ і коефіцієнта діелектричних втрат

$\Delta\varepsilon''_{ef}$, плавно змінюючи довжину хвилі монохроматичного світла λ з задалегідь визначеною інтенсивністю. Використовуючи одержані дані, будують в комплексній площині залежність $\Delta\varepsilon'_{ef}(\lambda) - \Delta\varepsilon''_{ef}(\lambda)$ і визначають з неї граничні довжини хвиль λ_i , які відповідають фотозбудженню центрів акцепторного типу та, нарешті, розраховують глибину залягання енергетичних рівнів відносно стелі валентної зони за формулою $E_i = E_g - \frac{h}{c\lambda_i}$. Потім повторюють описані вимірювання при додатковій дії на досліджуваний зразок білого світла тієї ж інтенсивності, що й світла монохроматичного. Для виявлення енергетичних рівнів електронів поблизу середини забороненої зони порівнюють дані, отримані при різних умовах фотозбудження зразка.

Для реалізації запропонованого способу визначення фотоактивних центрів використовують пристрій, блок-схему якого наведено на рис. 2.11. Пристрій складається з: 1 – джерел світла, 2 – конденсорів, 3 – монохроматора, 4

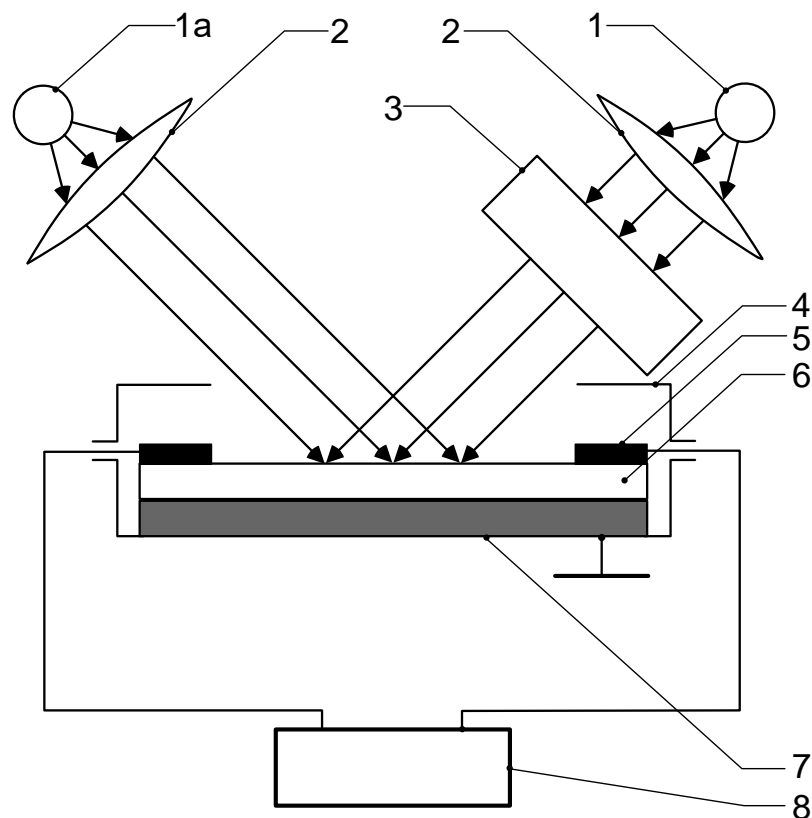


Рис. 2.11 – Блок-схема пристрою для визначення фотоактивних центрів.

– електричного екрана, 5 – електродів, розташованих на зразку за планарною схемою, 6 – зразка, 7 – ізолятора, 8 – високочутливого моста змінного струму.

Спосіб здійснюється при кімнатній температурі та нормальному атмосферному тиску. При цьому світло від одного з джерел 1 послідовно проходить через конденсор 2 і монохроматор 3, утворюючи монохроматичний пучок, що падає на вільну від електродів 5 поверхню зразка 6. Біле світло від іншого джерела 1 також проходить через конденсор 2 і, утворивши пучок тієї ж інтенсивності, падає на вільну від електродів поверхню зразка. Зразок знаходиться в електричному контакті з електродами, з'єднаними з високочутливим мостом змінного струму 8. Екран 4 забезпечує захист сигналу від зовнішніх електричних впливів. Ізолятор 7 необхідний для електричної ізоляції зразка і електродів від екрану.

На рис. 2.12 представлено діаграму $\Delta\varepsilon'_{ef}(\lambda) - \Delta\varepsilon''_{ef}(\lambda)$ із зазначеними на ній номерами ділянок, одержану без впливу на зразок $\text{Cd}_{0,88}\text{Zn}_{0,12}\text{Te}$ додаткового освітлення; а на рис. 2.13 – таку ж діаграму, але при впливі на зразок додаткового білого світла. У табл. 2.1 наведені: номери ділянок діаграм,

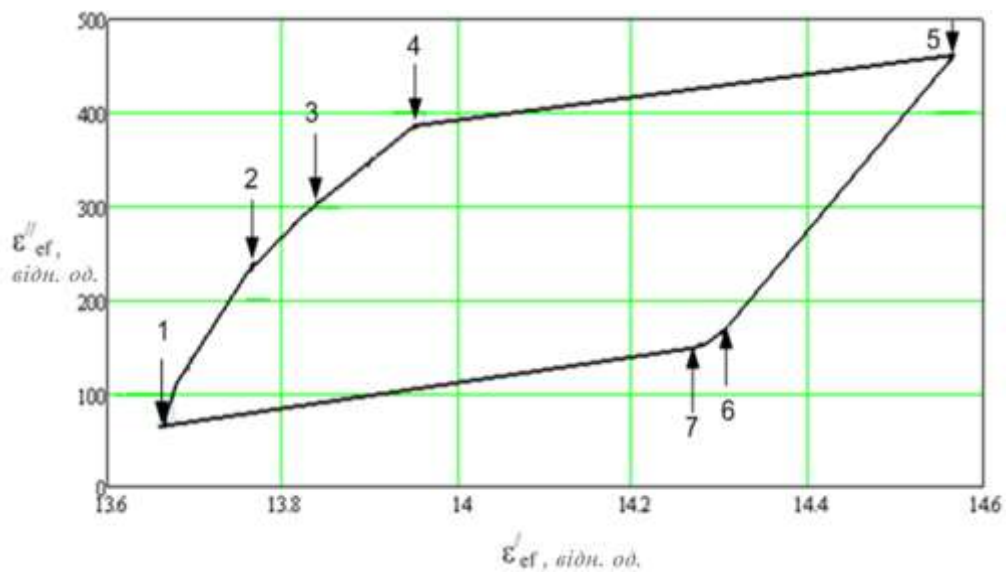


Рис. 2.12 – Діаграма $\Delta\varepsilon'_{ef}(\lambda) - \Delta\varepsilon''_{ef}(\lambda)$, отримана без впливу на зразок кристалу $\text{Cd}_{0,88}\text{Zn}_{0,12}\text{Te}$ додаткового білого світла.

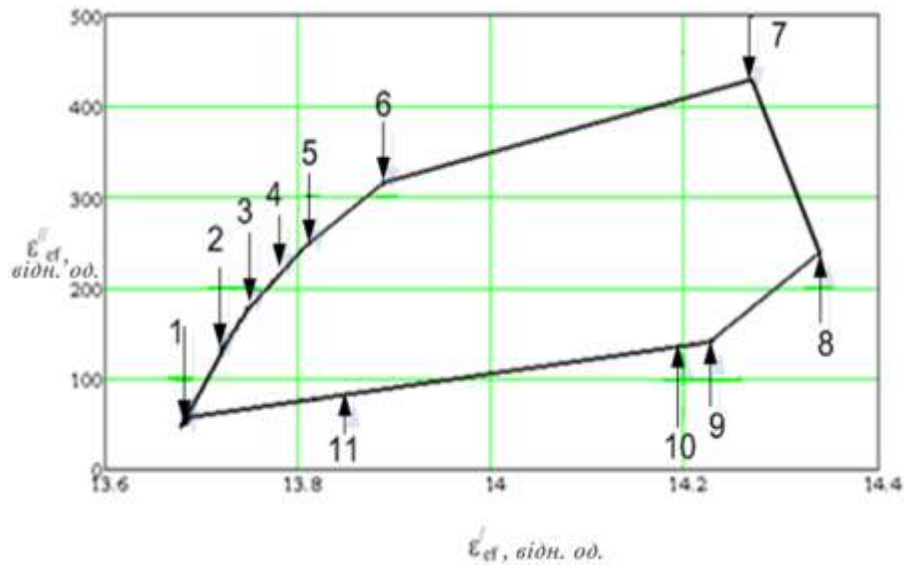


Рис. 2.13 – Діаграма $\Delta\varepsilon'_{ef}(\lambda) - \Delta\varepsilon''_{ef}(\lambda)$, отримана при впливі на зразок кристалу $Cd_{0,88}Zn_{0,12}Te$ додаткового білого світла.

Таблиця 2.1

Граничні довжини хвиль λ_i ділянок і відповідні їм значення глибини залягання рівнів, отримані без впливу і при впливі на зразок додаткового немонохроматичного світла

№ ділянки	λ_i , нм	Енергетичне положення рівнів, еВ	
		Без підсвічування	З підсвічуванням
1	1141	-	$E_v+0.52$
2	942	-	$E_v+0.29$
3	936	-	$E_v+0.28$
4	930	$E_v+0.27$	$E_v+0.27$
5	917	$E_v+0.25$	$E_v+0.25$
6	904	$E_v+0.23$	$E_v+0.23$
7	866	$E_v+0.17$	$E_v+0.17$
8	800	$E_v+0,05$	$E_v+0,05$

показаних на рис. 2.12 і 2.13, граничні довжини хвиль λ_i цих ділянок і відповідні їм значення глибини залягання рівнів відносно стелі валентної

зони, одержані без впливу на зразок додаткового білого світла, а також при такому впливі. Як бачимо, при впливі на зразок додаткового білого підсвічування виявляються нові енергетичні рівні: $E_v+0,28$ eВ, $E_v+0,29$ eВ і $E_v+0,52$ eВ, що вказує на ефективність запропонованого методу виявлення фотоактивних локалізованих станів носіїв заряду.

2.4. Метод вимірювання потужності експозиційної дози електромагнітного випромінювання [100]

Загальновідомо, що порівняно з газовими вимірювачами потужності експозиційної дози електромагнітного випромінювання твердотільні прилади такого ж призначення є більш компактними. При цьому дія твердотільних вимірювачів також заснована на вимірюванні сили постійного електричного струму, що в цьому випадку протікає через зразок високоомного напівпровідника [101]. Головний недолік таких вимірювачів полягає в необхідності створення в кристалічному зразку досить сильного електричного поля, що зумовлює його електричну поляризацію. Це явище призводить до зниження чутливості вимірювача до електромагнітного випромінювання.

Для послаблення електричної поляризації кристала в роботі [102] запропоновано застосовувати вимірювач у складі електрод – газовий проміжок – високоомний напівпровідник – електрод (Е-ГП-П-Е). Після прикладання до такої системи постійного електричного поля струм, що протікає в ній, має імпульсний характер. Це пов'язано з електричним пробоем газового проміжку. Частота зазначених імпульсів визначається потужністю експозиційної дози електромагнітного випромінювання. Недоліками описаного способу є необхідність використання електронного приладу для підрахунку частоти імпульсів струму, а також необхідність подачі високої напруги на систему Е-ГП-П-Е. Крім того, становить складність виготовлення

тонкого (близько 0,1 мм) газового проміжку між електродом і напівпровідником.

Усіх перерахованих недоліків позбавлений запропонований нами спосіб, заснований на вимірюванні електроємності C і тангенса кута діелектричних втрат $tg\delta$ кристалу в формі пластини, забезпеченої електродами. При цьому використовується пристрій, блок-схема якого наведено на рис. 2.14.

Суть запропонованого способу вимірювання потужності експозиційної дози електромагнітного випромінювання полягає в наступному. Спочатку в області низьких частот в залежності від частоти електричного поля вимірюють C і $tg\delta$ кристала з електродами без впливу на нього випромінювання, одержуючи таким чином залежності $C(f)$ і $tg\delta(f)$. Потім повторюють вказані вимірювання при дії на кристал електромагнітного випромінювання, одержуючи в результаті частотні залежності $C_{\gamma}(f)$ і $tg\delta_{\gamma}(f)$ (рис. 2.15 і 2.16). Після цього визначають частотну залежність діелектричного відгуку при

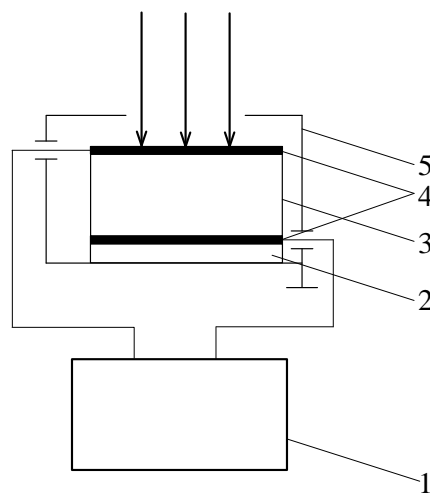


Рис. 2.14 – Блок-схема вимірювального пристрою. 1 – прилад для вимірювання електроємності і тангенса кута діелектричних втрат; 2 – електроізолюючі пластини; 3 – пластинка з напівпровідника, на обох поверхнях якої виготовлено електроди 4; 5 – електричний екран.

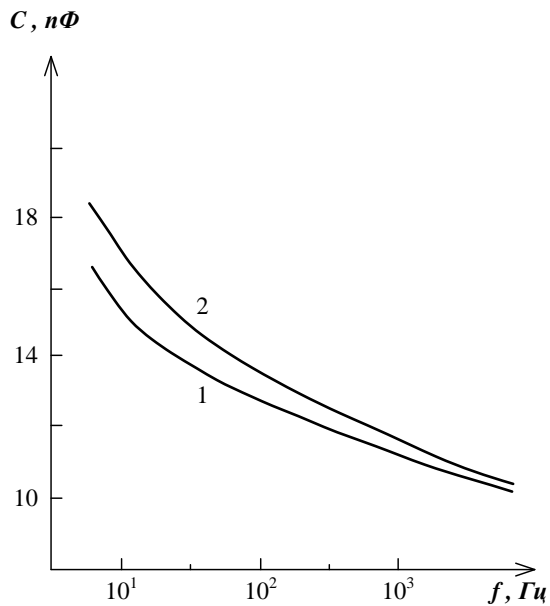


Рис. 2.15 – Частотна залежність електроємності пластини ($10 \times 10 \times 3$ мм) напівпровідника (кристал $Cd_{0.88}Zn_{0.12}Te$) з електродами за відсутності дії випромінювання (1), а також при дії випромінювання гамма-квантів ^{137}Cs з потужністю експозиційної дози 800 мР/год (2).

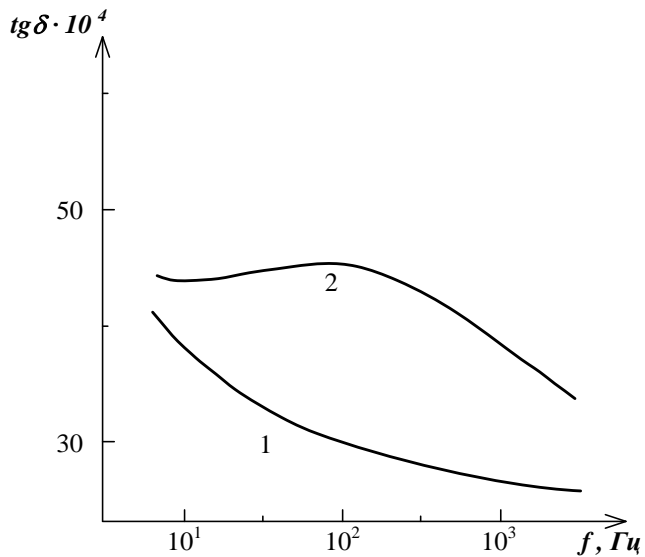


Рис. 2.16. Частотна залежність тангенса кута діелектричних втрат напівпровідникової пластини за відсутності дії електромагнітного випромінювання (1) і при такій дії (2).

радіаційному впливі (рис. 2.17), що виражається формулою

$$\Delta_{\gamma} = (C_{\gamma}(f) - C(f)) \times (tg\delta_{\gamma}(f) - tg\delta(f))$$

З цієї залежності визначають частоту f_m , для якої Δ_{γ} має максимальне значення. Використовуючи залежності $C(f)$ і $tg\delta(f)$, розраховують значення електроємності $C(f_m)$ і тангенса кута діелектричних втрат $tg\delta(f_m)$ для частоти f_m . Піддаючи пластину дії електромагнітного випромінювання з різною заздалегідь визначеною потужністю дози P_d , вимірюють C_{γ} і $tg\delta_{\gamma}$ пластини як функцію P_d при частоті f_m , визначають залежність Δ_{γ} від потужності експозиційної дози, одержуючи при цьому характеристичну (робочу) залежність зазначеної величини від P_d . (рис. 2.17). Піддаючи пластину дії випромінювання з невідомою потужністю експозиційної дози, вимірюють C_{γ} і $tg\delta_{\gamma}$ пластини; потім визначають Δ_{γ} Використовуючи цю величину і характеристичну залежність для неї, визначають невідому P_d .

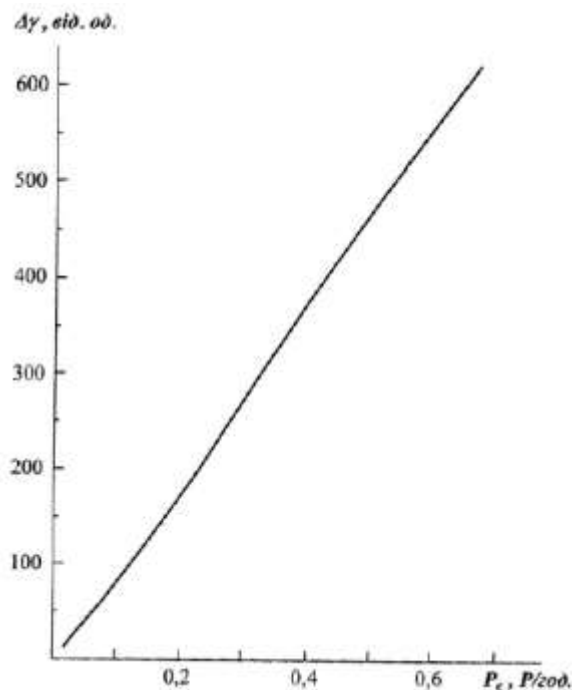


Рис. 2.17 – Залежність параметру Δ_{γ} від потужності експозиційної дози зазначеного випромінювання при частоті електричного поля 0,3 кГц.

Слід зауважити, що застосування твердого розчину напівпровідників відіграє суттєву роль в запропонованому способі вимірювання потужності експозиційної дози електромагнітного випромінювання. Адже добре відомо, що таким матеріалам властиві неоднорідності складу й відповідно великомасштабні електричні поля та низька концентрація вільних носіїв заряду. Все це обумовлює просторове розділення носіїв заряду – електронів і дірок, які виникають під дією електромагнітного випромінювання. З просторовим розділенням носіїв заряду пов'язане збільшення дійсної й уявної частин діелектричної проникності i , відповідно, C і $tg\delta$ зразка під дією світла [103] або електромагнітного випромінювання, яке використовується в запропонованому методі. Відмінною особливістю цього способу також є те, що на пластину подається не постійна, а змінна напруга. До того ж, ця напруга є відносно малою, завдяки чому виключаються процеси електричної поляризації кристала або його деградації в електричному полі.

2.5. Особливості побудови системи електроживлення інверсної магнетронної розпоршувальної системи для формування багатокомпонентних покриттів

Загальновідомо, що зі зміною дефектної структури відбувається докорінна модифікація електричних та фотоелектричних властивостей кристалічних матеріалів. Тому традиційно порівнюють фізичні властивості кристалів та полікристалів одного складу. Хоча, строго кажучи, через вплив технологічних чинників практично неможливо отримати зазначені структурні форми матеріалів з одним складом неконтрольованих домішок. У зв'язку з цим особливий інтерес становлять полікристалічні шари адже на їхні властивості зазвичай впливає взаємодія шару з підкладкою. З огляду широких перспектив практичного використання (фотоелектричні перетворювачі сонячної енергії, сенсори фізичних величин, тощо) в останні роки суттєво зріс інтерес до багатокомпонентних полікристалічних

покриттів. Вочевидь, якість конкретного покриття залежить від його однорідності. Звісно, це суттєво залежить від метода формування покриття, серед яких традиційними є методи генерації у вакуумі потоків частинок покриття з подальшим осадженням на певну поверхню. Серед таких груп методів найбільш вживаними є дві:

- генерація у вакуумі потоків частинок з джерела багатокомпонентного сплаву з подальшим осадженням на робочу поверхню деталі чи інструмента;
- генерація у вакуумі потоків частинок з багатьох джерел, які зокрема можуть бути чистими металами чи частковими сплавами, з подальшим осадженням на поверхню, фізичні властивості якої формуються.

Недоліками першої групи методів є висока вартість і складність, а іноді й принципова неможливість отримання багатокомпонентного сплаву для генерації потоку частинок. Тому найбільш перспективним є друга група методів створення багатокомпонентних багатошарових покриттів. Саме на базі таких методів розроблено [104] нову іонно-плазмову розпорошувальну систему, яка є різновидом інверсних магнетронних систем. Однорідність покриттів, що формуються цією установкою, суттєво залежить від будови її системи електроживлення та способу управління процесом розпорошування.

Особливістю генератора вказаної системи розпорошування [105] є те, що стінки вакуумної камери відіграють роль його елементів. Всі катоді-мішені мають спільну зону генерації іонів. Між цією зоною та катодами-мішенями горять аномальні тліючі розряди, параметри, яких визначаються електричними потенціалами на катодах. Отже не лише на кожному катоді-мішені, але й на елементі генератора системи розпорошування потрібно створювати необхідні електричні потенціали. Керування процесом напилювання здійснюється зміною зазначених потенціалів. Відповідна система електроживлення (СЕЖ) може бути побудована у два способи:

- для кожного елемента генератора системи розпорошування розробляється окреме джерело живлення з заданими інтервалами зміни параметрів;

- усі елементи генератора живляться від одного джерела через ланцюжки резисторів, опір яких регулюється системою управління.

Перший спосіб задовольняє потреби створення розпорозувальної установки для одержання покриттів фіксованого складу. Другий спосіб забезпечує створення установки, що може бути гнучко налаштована для осадження покриттів різних складів і тому є більш універсальним. В нашій розробці схему живлення розрядів в технологічному генераторі плазми побудовано у другий спосіб (рис. 2.18). Як видно з рисунка, електричні потенціали на різних елементах генератора керуються за допомогою резистивних ланцюжків. Отже управління складом покриття здійснюється зміною загального опору резистивних ланцюжків, з'єднаних з відповідними групами катодів-мішеней.

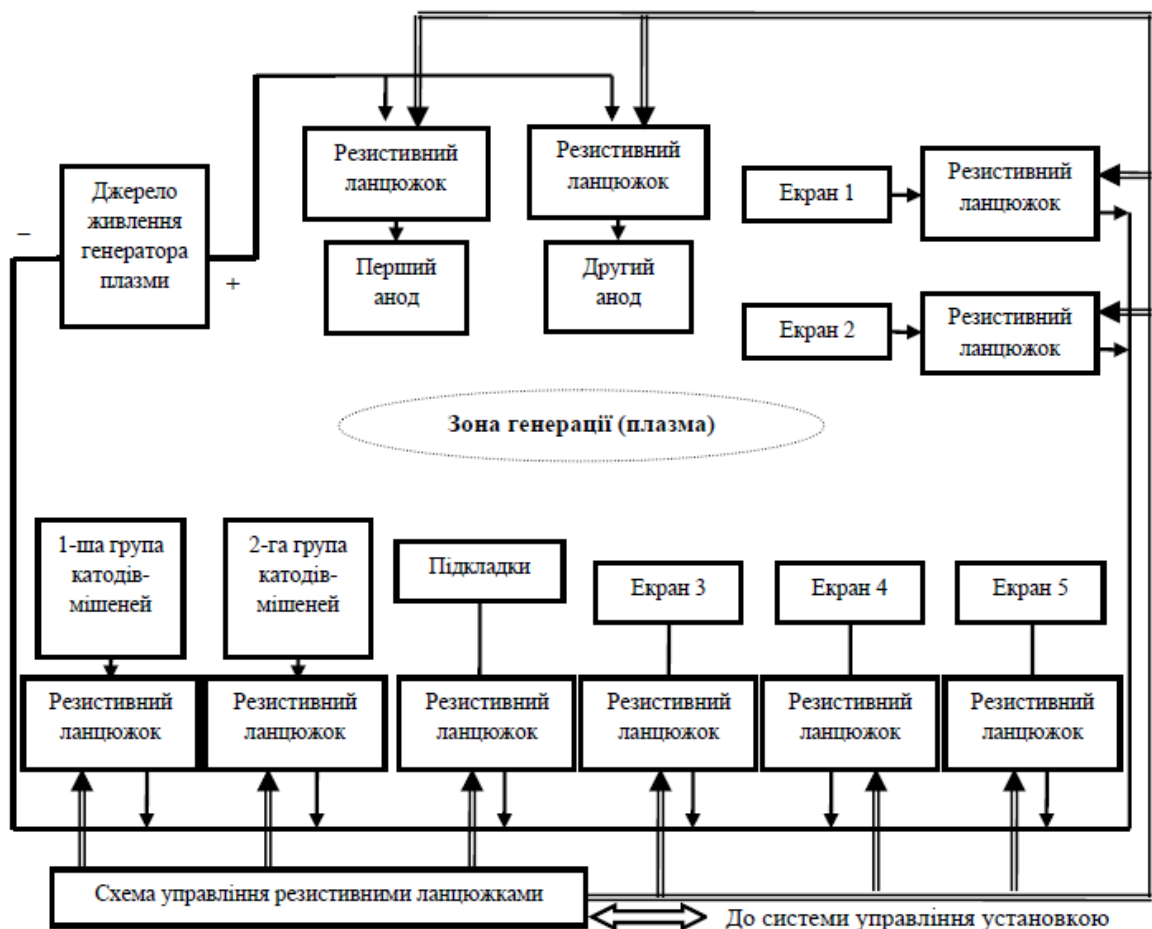


Рис. 2.18 – Схема живлення розрядів в технологічному генераторі плазми.

Побудову резистивного ланцюжка у найбільш оптимальний спосіб показано на рис. 2.19. Видно, що при замиканні ключа з резистивного ланцюжка виключається відповідний опір. Тобто, комбінація станів ключів дозволяє отримати потрібний електроопір ланцюжка, а значить й електричний потенціал на відповідному елементі генератора розпорошування. Номінальне значення опору окремих ячеек вибирають згідно поліному:

$$R_{\Sigma} = a_0 \cdot 2^0 \cdot (1\Omega) + a_1 \cdot 2^1 \cdot (1\Omega) + a_2 \cdot 2^2 \cdot (1\Omega) + \dots + a_k \cdot 2^k \cdot (1\Omega) = \\ = (a_0 + 2a_1 + \dots + a_k 2^k) \Omega,$$

де $a_i \in [0; 1]$, тобто a_i приймає значення 0 (відповідний ключ замкнутий) або 1 (ключ розімкнений).

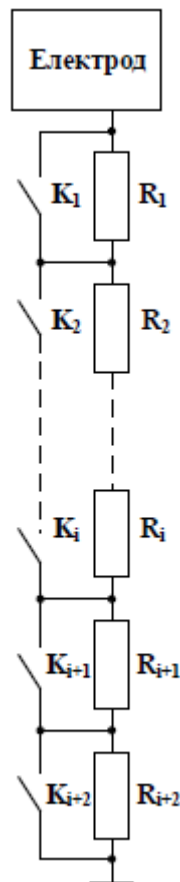


Рис. 2.19 – Ланцюжок резисторів ($R_1 - R_{i+2}$) в мережі живлення електроду та ключі ($K_1 - K_{i+2}$), що їх комутують.

Виходячи з того, що максимальні значення напруги та потужності СЕЖ мають становити 2500 В і 20 кВт відповідно, при створенні резистивних ланцюжків доцільно використовувати резистори типу С5-35В [106]. Параметри резистивних ланцюжків для створення покриттів складу WC та практичні рекомендації до побудови СЕЖ наведено у [106].

2.6. ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 2

1. Розроблено новий безконтактний метод вимірювання питомого електроопору високоомних напівпровідників як в змінному, так і сталому електричному полі. Метод чутливий до дисперсії комплексної діелектричної проникності, що має суттєве значення при дослідженні негомогенних кристалічних матеріалів.
2. Розроблено нові методи визначення розподілу крупномасштабних електрофізичних неоднорідностей в зразках напівпровідників у формі пластини або циліндра, що важливо для здійснення контролю якості кристалів на ранніх етапах виготовлення з них різноманітних виробів.
3. Розроблено модифікацію метода скануючої фотодіелектричної спектроскопії, що дозволяє суттєво розширити енергетичний спектр локалізованих станів носіїв заряду, які виявляються цим методом в кристалах типу $Cd_{1-x}Zn_xTe$.
4. Запропоновано новий метод вимірювання потужності експозиційної дози електромагнітного випромінювання на основі напівпровідникового твердого розчину. Метод не чутливий до впливу електричного вимірювального поля.

5. Обґрунтовано вимоги до системи електроживлення інверсної магнетронної розпорошувальної системи для формування багатокомпонентних та багатошарових покриттів.

Результати, викладені у розділі 2, опубліковано у роботах: [87], [92], [96 – 98], [100], [105], [106].

РОЗДІЛ 3

ЕЛЕКТРОФІЗИЧНІ ТА ФОТОЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

КРИСТАЛІВ ZnSe ТА Cd_{1-x}Zn_xTe

В першому розділі нашої роботи відзначалось, що напівпровідникові кристали A^{II}B^{VI} та тверді розчини на їхній основі характеризуються різноманіттям дефектів структури різних масштабних рівнів. Причому в залежності від складу, якості сировини, метода вирощування та інших чинників в кристалах утворюється певна система дефектів, що чинить визначальний вплив на їхні властивості. Важливо, що процеси утворення дефектів різного типу є взаємопов'язаними, внаслідок чого формується кристалічна неоднорідна система зі специфічними фізичними властивостями. Вочевидь, вивчення властивостей такої системи становить не лише наукову, але й прикладну проблему з огляду на різноманітні практичні використання зазначених кристалів. Певну складність при дослідженні електрофізичних та фотоелектричних властивостей зазначених кристалів становить їх високий питомий електроопір (більше 10⁹ Ом·см). Це зумовлює необхідність розробки нових методів вимірювань відповідних величин (див. попередній розділ).

3.1. Кристали ZnSe

Кристали селеніду цинка за нормальних умов мають кубічну структуру сфалериту ($\bar{4}3m$ [107]) та ширину забороненої зони 2,7 eV [108]. Завдячуючи чисельним дослідження будови, теплових, пружних та інших властивостей ці кристали прийнято вважати модельними. Проте для зазначених кристалів властиве утворення двомірних дефектів структури (дефектів пакування двійників, політипів і міжблочних границь [109]), дислокацій різного типу [110] та точкових дефектів. У поєднанні з залишковими пружними

напруженнями усі ці дефекти формують специфічну неоднорідну кристалічну систему.

Зазначимо, що зазвичай дослідження виконувались на невеликих зразках кристалів ZnSe. У той же час особливий інтерес становлять крупні (з характерним розміром кілька сантиметрів і більше) кристали з огляду на перспективи їх використання в оптичних системах та детекторах високоенергетичного випромінювання [111]. Далі розглянуто електрофізичні та фотоелектричні властивості таких кристалів.

3.1.1. Крупномасштабні неоднорідності електрофізичних, фотодіелектричних та оптичних властивостей кристалів

При дослідженні впливу різноманітних дефектів структури на ті чи інші фізичні властивості кристалів, вочевидь, доцільно розпочати з тих дефектів, що мають найбільший розмір, а отже займають помітну частину кристалічного злитку. Зауважимо, що особливості кристалічної будови, виникнення конвекційних потоків в розплаві, термопружних напружень в кристалічній фазі та інші фактори призводять до утворення в зазначених вище кристалах великомасштабних неоднорідностей у вигляді скупчень двовимірних дефектів структури (дефектів пакування, меж двійникування та інших), а також пор. Очевидно, виявлення таких неоднорідностей є невід'ємною складовою контролю придатності кристалів для тих чи інших технічних застосувань.

Досліджені зразки (злитки) мали циліндричну форму. Їхній діаметр сягав 40 мм, а довжина 65 мм. Поверхню зразків піддали механічному шліфуванню та поліруванню. Основу вимірювальної установки складав пристрій для переміщення зразка з кроком від 0,05 мм в напрямку його осі. Пристрій дозволяв створювати електричний контакт зразка з електродами, діяти на зразок монохроматичним світлом і реєструвати світло, розсіяне зразком. Електроємність системи електроди – зразок вимірювали за

допомогою приладу LCR-819 (фірма Instek, Тайвань). При виконанні оптичних досліджень також застосовували полярископ-поляриметр ПКС-250М. Для створення пучка світла використовували галогенну лампу G9 EcoHalo MV Click 42W і конденсор оригінальної конструкції, а для реєстрації світла – фотодіод BPW20RF.

3.1.1.1. Оптичні властивості. Завдяки досить широкій забороненій зоні кристали селеніду цинку прозорі у видимій області спектра, що полегшує дослідження їх оптичних властивостей. На рис. 3.1 показано зображення зразка ZnSe в паралельному пучку поляризованого білого світла, що поширюється уздовж осі зразка. Видно неоднорідне поле подвійного променезаломлення та орієнтовані паралельно одна одній смуги. Оскільки досліджені кристали є оптично ізотропними, то подвійне променезаломлення в них має фотопружну природу, тобто обумовлено залишковими механічними напруженнями. Зазначені смуги, вочевидь, породжені двовимірними дефектами структури, виникнення яких є «реакцією» кристала при його охолодженні на перевищення в окремих областях термopружними напруженнями межі пружності. В цьому випадку залишкові механічні напруження та двовимірні дефекти структури пов'язані між собою.

Отже складний характер картини подвійного променезаломлення, обумовлений неоднорідністю поля залишкових механічних напружень в кристалі. Причому, на відміну від традиційно розв'язуваної двовимірної задачі фотопружності (див. напр. [112]) в нашому випадку через істотну довжину зразка важливу роль відіграє неоднорідність поля напружень в напрямку поширення світла.

Ще одна складність аналізу методом фотопружності поля залишкових напружень в досліджених кристалах полягає в їх блоковій структурі [113]. При цьому, строго кажучи, розділені міжблочною межею області мають різну кристалографічну орієнтацію відносно напрямку поширення світла.

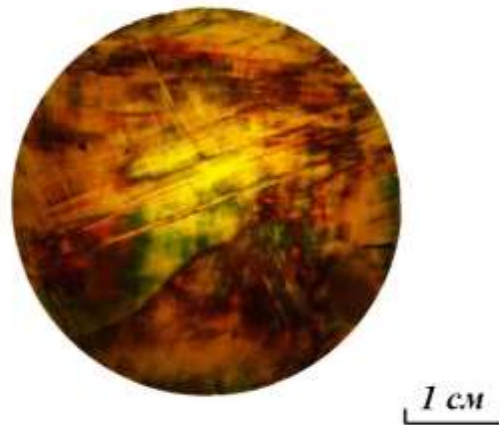


Рис. 3.1 – Типове зображення зразка ZnSe в паралельному пучку поляризованого білого світла.

Беручи до уваги зазначені особливості подвійного променезаломлення в кристалах ZnSe, нами вперше запропоновано досліджувати це явище для перпендикулярної орієнтації осі зразка циліндричної форми по відношенню до світлового потоку. Причому з метою виявлення анізотропії двозаломлення за такої геометрії спостереження одержують сукупність розподілів подвійного променезаломлення для різних кутів повороту зразка відносно своєї осі. Сукупність цих зображень картини двозаломлення для одного із зразків наведено на рис. 3.2. З даного рисунка видно, що в злитку містяться ділянки трьох типів, які якісно розрізняються між собою за оптичною анізотропією. Так, області I типу практично ізотропні і не породжують двозаломлення ні при якому куті повороту зливка відносно своєї осі. Области II типу слабо анізотропні, оскільки подвійне променезаломлення, що спостерігається в них, незначно залежить від зазначеного кута. І, нарешті, області III типу суттєво анізотропні, оскільки подвійне променезаломлення, що породжується ними, відносно швидко змінюється з кутом. Таким чином, зазначений зразок селеніду цинку містить макроскопічні неоднорідності, які по-різному впливають на поляризоване світло.

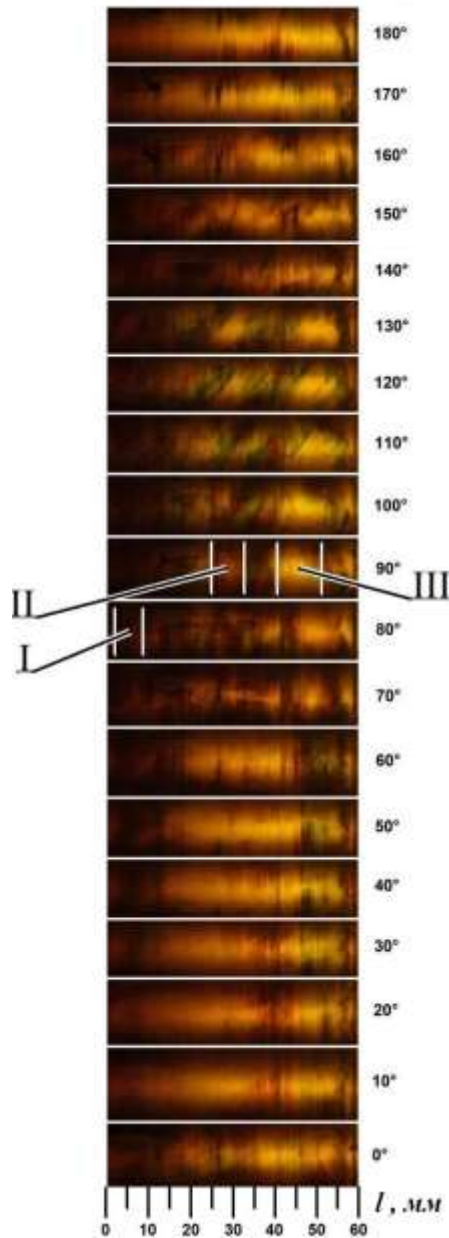
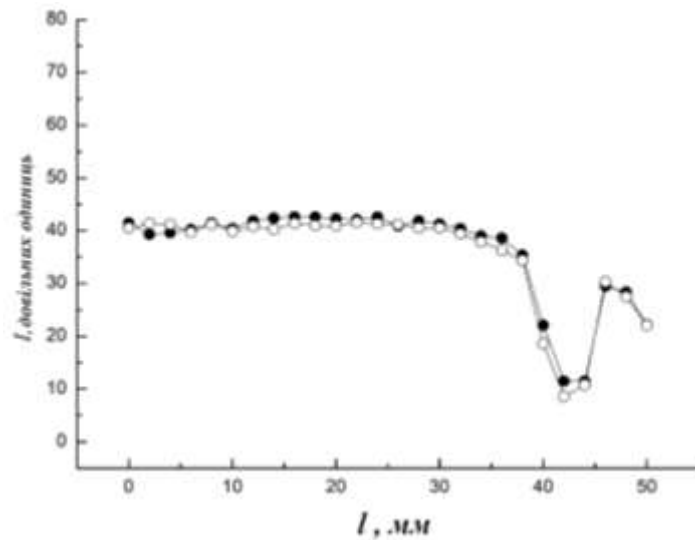


Рис. 3.2 – Зображення в паралельному пучку поляризованого білого світла зразка ZnSe, орієнтованого своєї віссю перпендикулярно пучку, при різних кутах повороту зразка відносно осі.

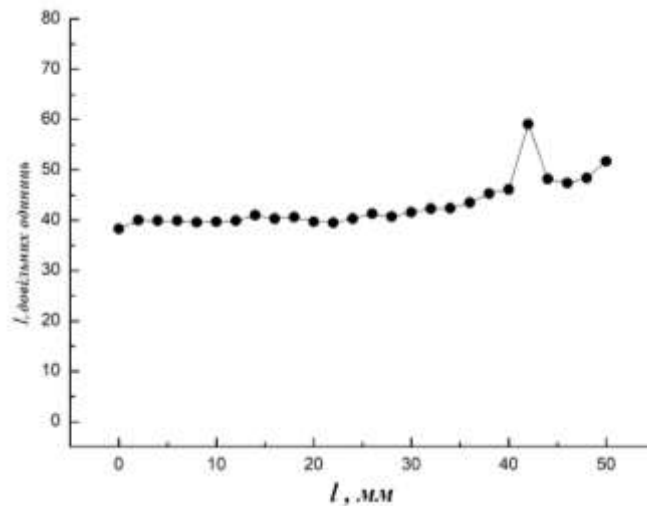
Щоб одержати додаткову інформацію про природу неоднорідностей в зазначених областях на тому ж зразку було досліджено розподіл інтенсивності розсіяного світла в залежності від переміщення приймача світла в напрямку осі зразка. Зауважимо, що розсіювання світла за тих чи інших умов дослідження часто застосовується для виявлення в кристалах крупномасштабних дефектів різної природи (див. напр. [114, 115]). У нашому

експерименті розсіяна складова світла утворювалася паралельним пучком монохроматичного світла, що поширювався вздовж осі зразка. Реєстрували компоненту світла, розсіяну перпендикулярно цій осі.

Суттєвою особливістю досліду було і те, що вимірювання інтенсивності розсіяного світла виконували при двох орієнтаціях зразка, які відрізняються між собою його поворотом навколо своєї осі на кут 90° . Отримані в результаті описаного дослідження дані наведено на рис. 3.3.



а



б

Рис. 3.3 – Залежність інтенсивності розсіяного світла від переміщення приймача світла в напрямку осі зразка. Частини а і б відрізняються між собою кутом повороту зразка на 90° навколо своєї осі.

З цього рисунка видно дві особливості розсіяння світла в дослідженому зразку ZnSe. Перша полягає в тому, що інтенсивність розсіяного світла нерівномірно змінюється уздовж осі зразка. При цьому різкі зміни спостерігаються в тій же області (40 – 46 мм) зразка, в якій, як зазначалося вище, було виявлено крупномасштабну область оптичної анізотропії III типу. Причому розсіювання світла в даній області відбувається анізотропно. У цьому полягає друга особливість розсіяння світла в дослідженому зразку. Беручи це до уваги, можна припустити, що зміна оптичних властивостей в зазначеній області спричинена двовимірними дефектами структури кристала ростової природи.

3.1.1.2. Електрофізичні властивості. Добре відомо, що в деяких випадках дефекти структури впливають на широкий спектр фізичних властивостей кристалів, зокрема можуть бути оптично або електрично активними. Такою властивістю володіють двовимірні дефекти, що обумовлюють анізотропію не лише оптичних, але й електричних властивостей. У зв'язку з цим становить інтерес дослідити також вплив крупномасштабних неоднорідностей на електричні та фотоелектричні властивості кристалів. Зауважимо з цього приводу, що через високий питомий електроопір ($\rho = 10^{12}$ Ом·см [113]) кристалів ZnSe, їхні електричні властивості доцільно досліджувати в змінному електричному полі, виконуючи діелектричні вимірювання.

Особливий інтерес, на наш погляд, становить дослідження анізотропії діелектричних властивостей кристала для згадуваної області III типу. При виконанні таких досліджень застосовували спеціальний прилад, який забезпечив електричний контакт електродів зі зразком в діаметрально протилежних точках його поверхні. Вимірювали електроємність C і тангенс кута діелектричних втрат $tg\delta$ системи електроди – зразок в залежності від кута повороту зразка навколо своєї осі. Зауважимо, що хоча в даному досліді в зразку і створюється неоднорідне електричне поле, кутові залежності

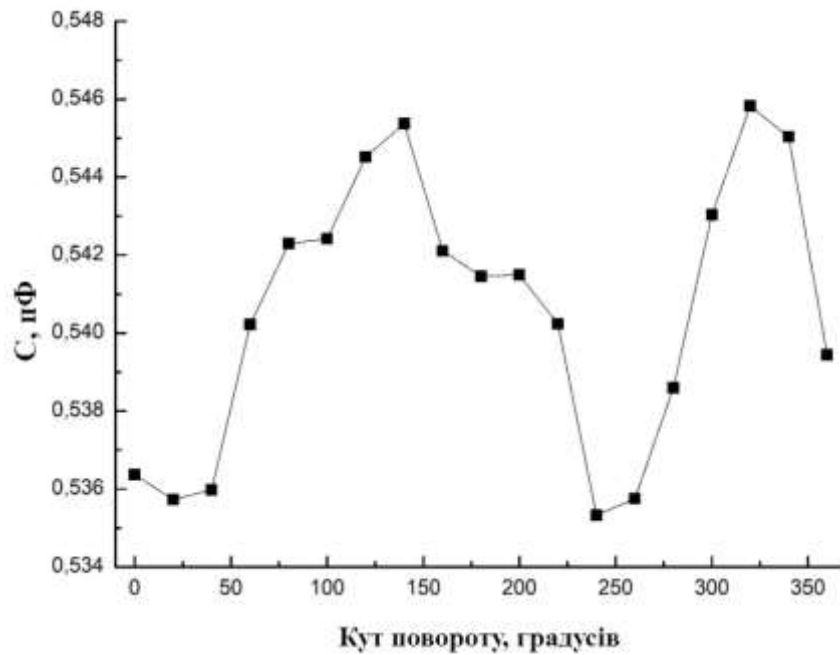
параметрів C і $tg\delta$ все ж дозволяють одержати дані щодо анізотропії діелектричних властивостей зразка. На рис. 3.4 показано зазначені залежності для області оптичної анізотропії III типу (див. рис. 3.2). Відзначимо дві особливості наведених кутових залежностей параметрів C і $tg\delta$. Перша особливість полягає в тому, що мінімуму тангенса кута діелектричних втрат відповідає максимум електроємності системи електроди – зразок. Це можна пояснити анізотропією лише дійсної частини ϵ' комплексної діелектричної проникності ϵ^* і, відповідно, C . В результаті, згідно з загальновідомим співвідношенням

$$tg\delta = \frac{1}{\omega RC},$$

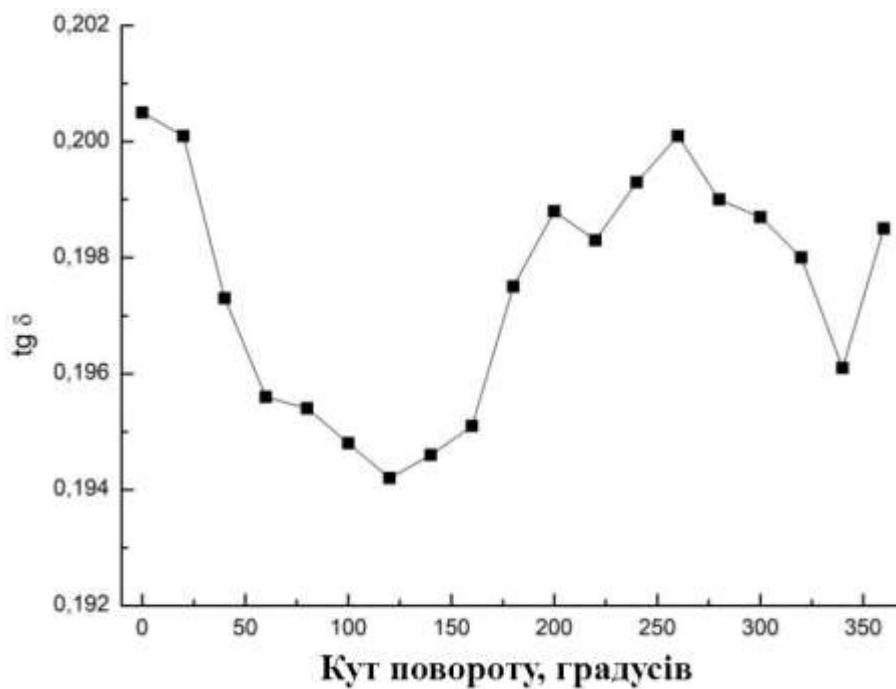
в якому ω – кругова частота, а R – електроопір, максимуму електроємності буде відповідати мінімум тангенса кута діелектричних втрат і навпаки. Інша особливість кутових залежностей діелектричних параметрів – це зміщення на приблизно 180° кутових положень зазначених екстремумів для кожного з діелектричних параметрів окремо. Ця особливість досліджених залежностей, вочевидь, обумовлена переважним впливом на діелектричні властивості зразка двовимірних дефектів структури з однаковою кристалографічною орієнтацією.

Оскільки досліджені кристали ZnSe є фоточутливими, додаткова інформація про макроскопічну неоднорідність їхніх властивостей може бути одержана з вимірів фотодіелектричного ефекту, тобто прирістів дійсної й уявної частин ϵ^* зразка при дії світла. При виконанні таких досліджень застосовували згаданий вище спеціальний прилад, який забезпечив електричний контакт електродів зі зразком в діаметрально протилежних точках його поверхні. Вимірювання виконували при двох орієнтаціях електричного поля, що досягалося поворотом зразка на кут 90° . Особливість дослідження полягала в тім, що при переміщенні контактів в напрямку осі зразка вимірювали збільшення C і $tg\delta$, спричинені впливом потоку білого світла, яке розповсюджувалося в напрямку осі злитка. Одержані в результаті

дослідження координатні залежності параметрів представлено на рис. 3.5. Як бачимо, ці залежності якісно подібні для приростів обох досліджених



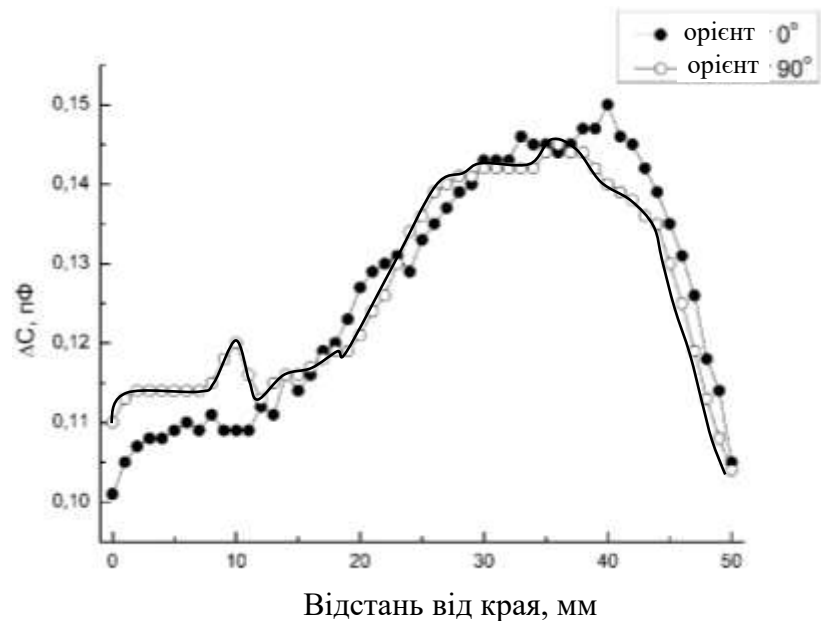
а



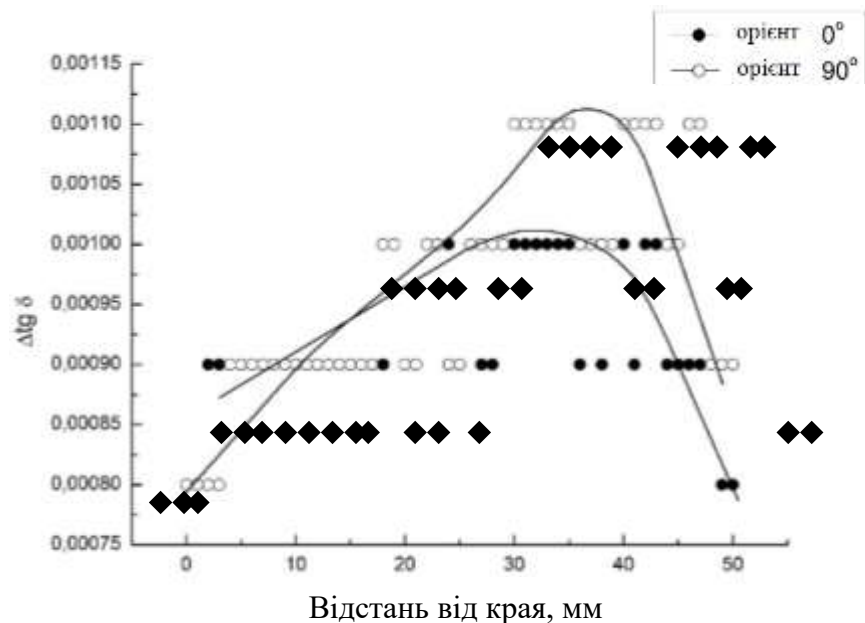
б

Рис. 3.4 – Кутові залежності ємності (а) і тангенса кута діелектричних втрат (б) системи електроди – зразок. Частота електричного поля 1 кГц.

параметрів і носять монотонний характер. Причому зміна орієнтації електричного поля не чинить помітного впливу на зазначені залежності. Важливо також, що залежності містять максимум, віддалений від краю злитка на таку ж відстань, що й область аномалії подвійного променезаломлення III типу, яка згадувалась вище.



a



б

Рис. 3.5 – Координатні залежності збільшень електроємності (а) і тангенса кута діелектричних втрат (б) системи електроди – зразок, зумовлені впливом немонахроматичного світлового потоку. Частота 1 кГц.

На нашу думку, монотонна зміна приростів параметрів C і $tg\delta$ в напрямку росту кристалу ZnSe визначається змінами в системі точкових дефектів внаслідок відхилення складу кристала від стехіометричного при його кристалізації з розплаву [116]. Причому такі зміни в системі точкових дефектів проявляються не тільки в діелектричних властивостях вирощених з розплаву кристалів ZnSe, про що повідомлялося в [117], але, вочевидь, і в збільшеннях обох частин ϵ^* при дії на кристала світла. Можна також припустити, що внаслідок досягнення граничної концентрації певних дефектів стимулюється формування двовимірних дефектів структури, чим пояснюється спостереження максимуму координатних залежностей приростів параметрів C і $tg\delta$ в області локалізації аномалії подвійного променезаломлення.

Як бачимо, для досліджених кристалів ZnSe характерні крупномасштабні неоднорідності оптичних, діелектричних і фотодіелектричних властивостей. Для виявлення в зразках циліндричної форми неоднорідностей, що породжують подвійне променезаломлення, можна використовувати орієнтацію осі зразка перпендикулярно світлу, фіксуючи зображення зразка в поляризованому світлі при різних кутах повороту зразка відносно своєї осі. Для виявлення неоднорідностей діелектричних та фотодіелектричних властивостей запропоновано застосовувати прилад, який забезпечує контакт електродів до діаметрально протилежних точок поверхні зразка, його поворот навколо своєї осі, а також переміщення електродів в напрямку осі.

Характеризуючи типові макронеоднорідності властивостей кристалів ZnSe в цілому, можна дійти висновку, що оптичні та електрофізичні неоднорідності тісно пов'язані між собою. На нашу думку, це обумовлено взаємним впливом двовимірних і точкових дефектів на формування дефектної структури при зростанні та подальшому охолодженні кристала.

3.1.2. Розподіл діелектричних параметрів у кристалічному злитку

В попередньому підрозділі йшлося про вплив дефектів структури на електрофізичні властивості кристалів в межах порівняно протяжних областей. У той же час окремих інтерес становлять дослідження впливу дефектів на зазначені властивості областей, розмір яких становить кілька міліметрів. Адже відповідні дані можуть дозволити встановити роль власних дефектів у формуванні властивостей кристалів. Зокрема, добре відомо, що відхилення хімічного складу від стехіометричного чинить визначальний вплив на систему власних точкових дефектів кристалів ZnSe та інших сполук сімейства $A^{II}B^{VI}$ [117]. Причому в процесі зростання кристалічного злитка з розплаву зазначене відхилення складу змінюється вздовж переміщення фронту кристалізації [116]. В результаті початок злитка виявляється збагаченим цинком, а закінчення – селеном. Зміна хімічного складу також відбувається внаслідок потрапляння неконтрольованих домішок у кристалічний злиток. Природним наслідком цього є відмінність точкових дефектів і визначених ними властивостей для областей, що відповідають різним положенням фронту кристалізації [118].

Дослідження впливу власних дефектів структури на електричні властивості кристалів ZnSe зазвичай проводяться з використанням вимірювань в постійному електричному полі [119, 120]. Оскільки такі дефекти зумовлюють діелектричні втрати у кристалах різного хімічного складу [115], становить інтерес вивчити діелектричні властивості кристалів ZnSe у різних частинах кристалічного злитка, вирощеного з розплаву.

Було досліджено кристали [117], вирощені методом Бріджмена з розплаву під тиском аргону до 15 атм. Склад залишкових домішок у них визначався методом атомно-емісійної спектроскопії індуктивно-зв'язаної плазми (див. табл. 3.1). Кристалічні зливки діаметром 40 мм і довжиною 110 мм містили блоки з характерним розміром 10 – 80 мм. Зразки прямокутної форми розміром 10×5×5 мм вирізали з частин злитка, віддалених на однакову

відстань від його осі, але на різну відстань віддалених від початку росту.

Таблиця 3.1

Склад залишкових домішок у кристалах ZnSe, визначений методом атомно-емісійної спектроскопії індуктивно зв'язаної плазми злитка

Домішка	Склад, 10^{-4} мас.%
Cr	5,4
Mg	2,0
Si	< 5
Cu	< 5
Al	< 5
Pb	< 5
Mn	5,4
Fe	13

Великі грані зразків орієнтували паралельно та перпендикулярно до цієї осі. Всі грані послідовно піддавали механічному шліфуванню, поліруванню, а також хімічному травленню, що забезпечило видалення поверхневого порушеного шару. Знак термоЕРС вказує на n-тип провідності зразків, характерний для вирощених із розплаву кристалів ZnSe [121, 122]. Електричні контакти у вигляді індій-галієвої евтектики наносили на великі грані зразків. Дійсну ε' і уявну ε'' частини діелектричної проникності зразків вимірювали за ємнісною методикою, використовуючи вимірювач імітансу LCR-819 фірми Instec (Тайвань), а також оригінальну вимірювальну комірку. Швидкість нагрівання та охолодження зразка становила 1 K/min. Частотні вимірювання виконувались за нормальної температури.

Характерною рисою досліджених кристалів ZnSe є залежність їх діелектричних властивостей від положення конкретного кристала відносно початку зростання злитку.

На рис. 3.6 і 3.7 наведені частотні залежності ε' і ε'' зразків з різних частин кристалічного злитка, виміряні за паралельної орієнтації

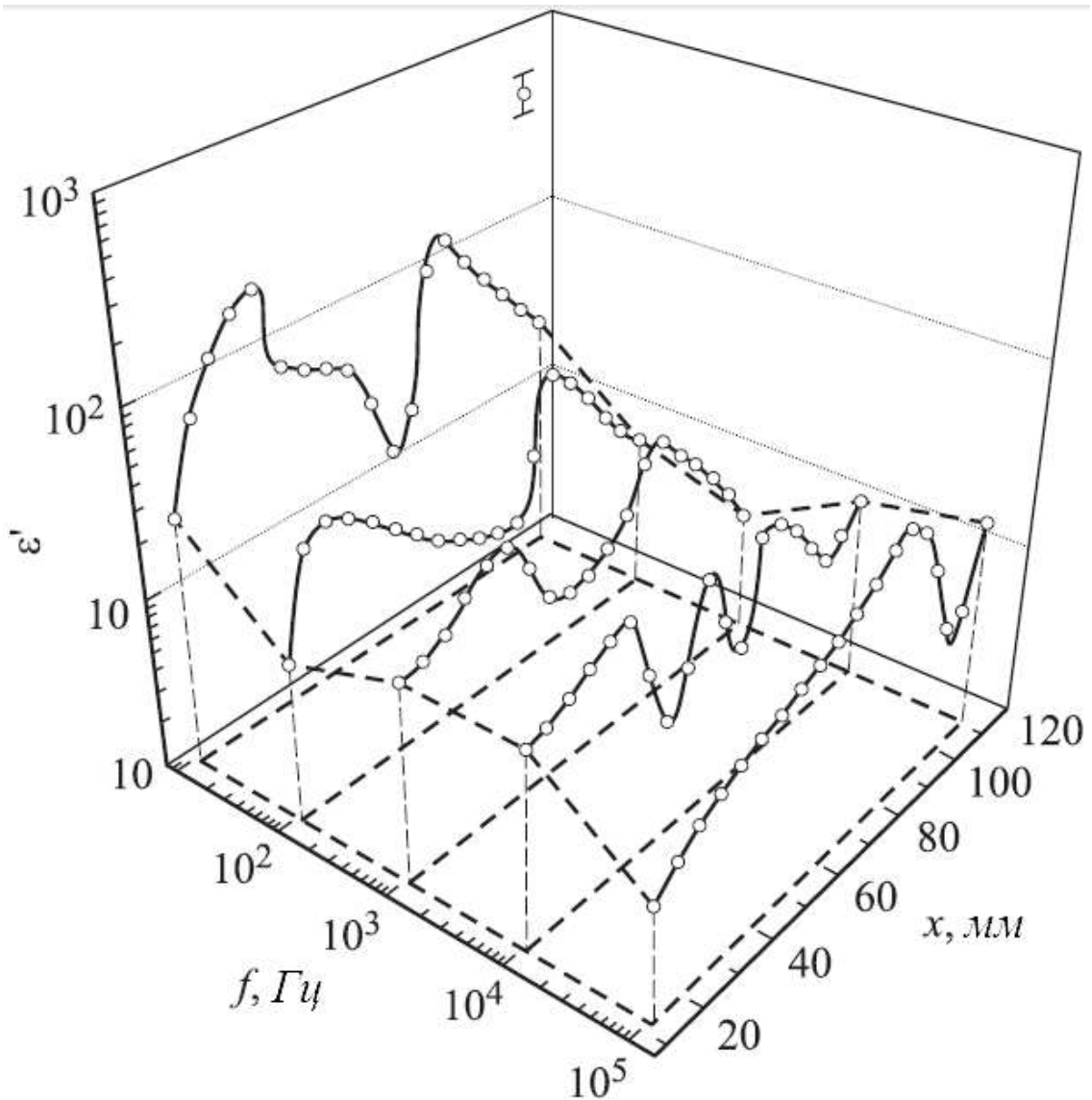


Рис. 3.6 – Залежність дійсної частини діелектричної проникності кристалів ZnSe від їх віддаленості від початку кристалічного злитка, виміряні за різних частот електричного поля.

електричного поля до його осі, яка природно, збігається з напрямком зростання. Абсциси сусідніх точок на кожній кривій віддалені одна від одної на відстань 5.5 мм, що дорівнює розміру зразка у напрямку осі злитка. Істотною особливістю наведених даних, однаково властивою як для уявної, так і дійсної частин комплексної діелектричної проникності ε^* , є спостереження при фіксованих частотах максимальних значень цих величин

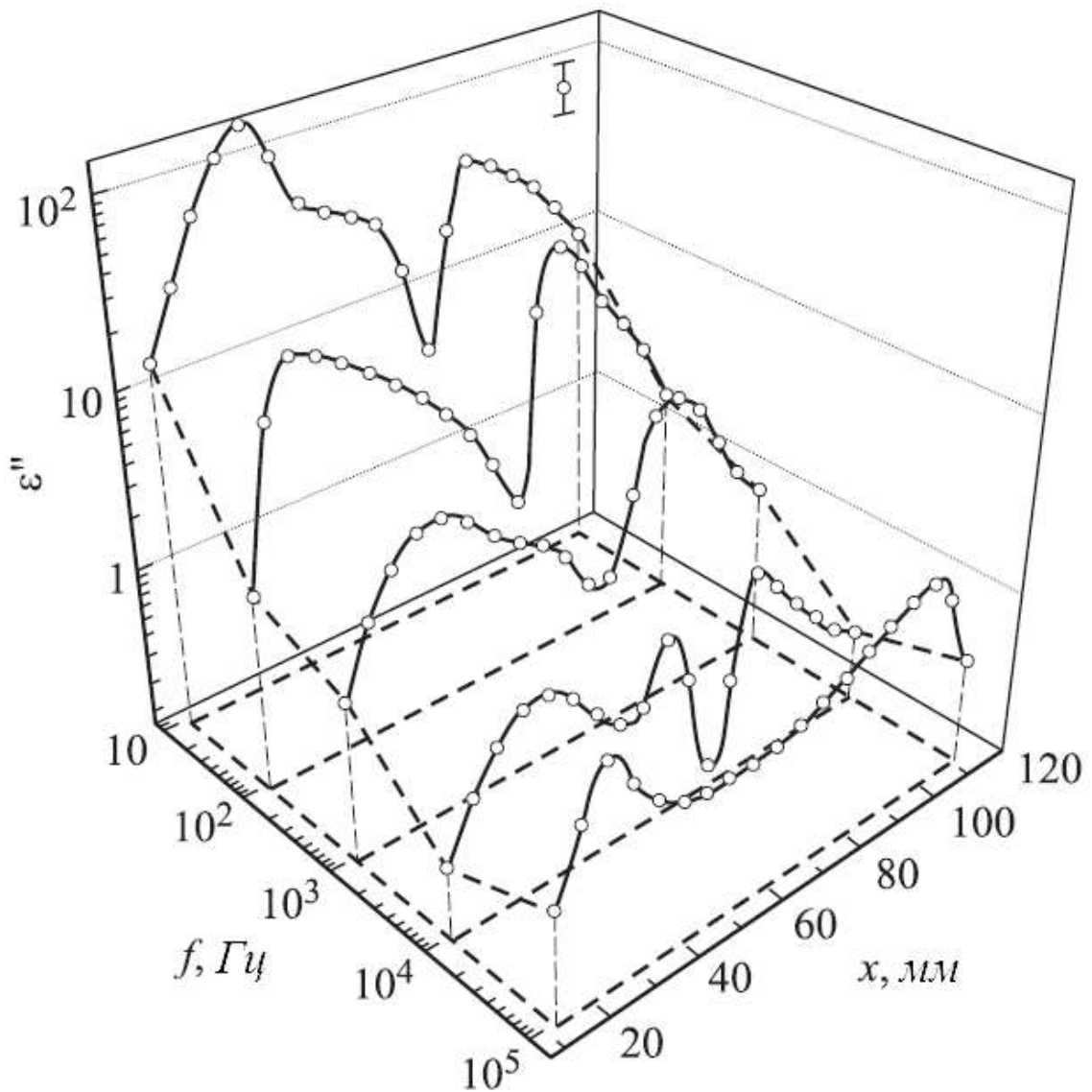


Рис. 3.7 – Залежності уявної частини діелектричної проникності кристалів ZnSe від їх віддаленості від початку кристалічного злитка, виміряні за різних частот електричного поля.

у зразків, вирізаних з початкової та кінцевої частин кристалічного злитка. Причому лише за максимальної частоти ($f = 10^5$ Гц) значення ε' даних зразків близькі до відомих для кристалів ZnSe за тих же умов досліду, тобто до величини ≈ 9 [123]. За інших частот, тобто в низькочастотній ділянці спектра, зазначена величина досягає значно більших значень. Істотно, що в даному випадку частотна залежність ε' і ε'' у параметричному вигляді, тобто в вигляді діаграм Коул–Коула, апроксимується лінійним відрізком (рис. 3.8).

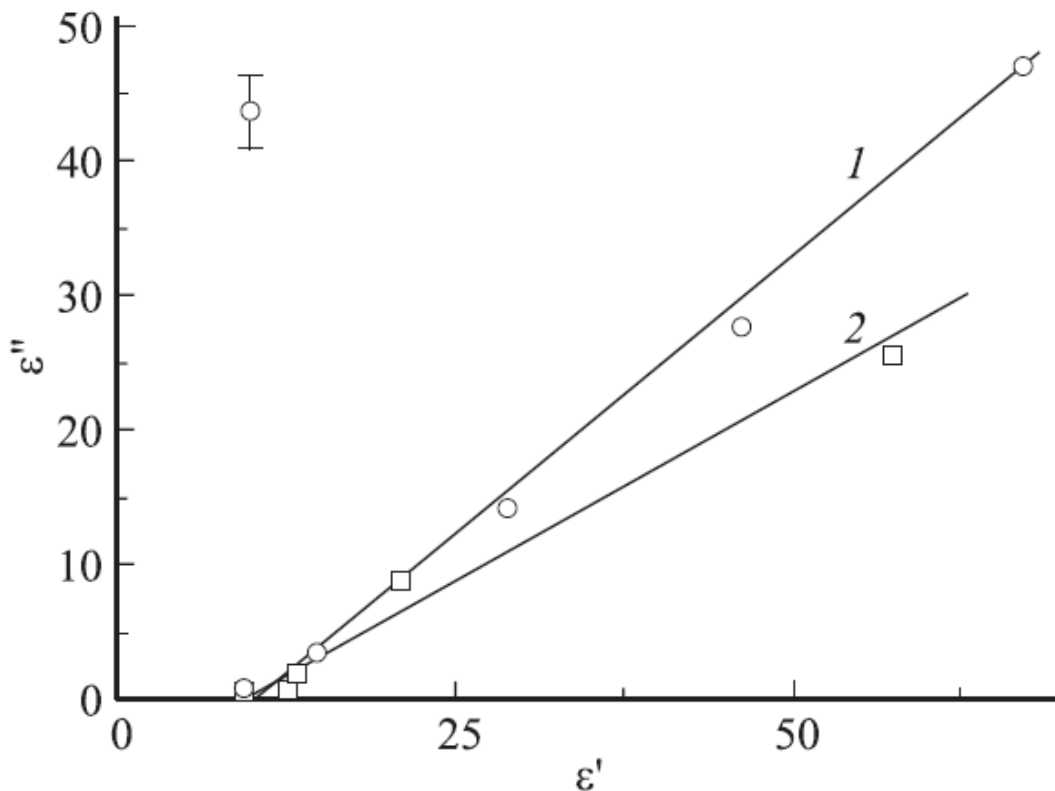


Рис. 3.8 – Частотні залежності дійсної і уявної частин діелектричної проникності кристалів ZnSe з підвищеною поляризацією для зразків з початкової (1) і кінцевої (2) частин кристалічного злитка, представлені в комплексній площині. $f = 1,2 \cdot 10^1 - 1 \cdot 10^5$ Гц.

Обидві частини ϵ^* досліджених кристалів експоненційно швидко збільшуються з температурою. Ці зміни характеризуються цілим набором енергій активації E_a , наведених на діаграмі (рис. 3.9). Зупиняючись на даних для залежностей $\epsilon''(T)$, зауважимо, що зразки з центральної частини злитка (№8 – №14) відрізняються від інших меншою кількістю енергій активації. Найменші (≤ 0.2 eV) значення даного параметра характерні лише для кристалів з початкової та кінцевої частин злитка. Лише для деяких зразків, наприклад №4 і 13, окремі значення E_a однакові для обох частин комплексної діелектричної проникності. Для енергій активації ϵ' і ϵ'' кожного зразка загалом типово, що перша зміщена відносно другої у бік менших енергій.

Ще однією важливою особливістю досліджених кристалів є залежність їх діелектричних властивостей від орієнтації електричного поля відносно напрямку зростання кристалічного злитка. Про це свідчить відмінність величин діелектричної проникності, виміряних за орієнтації електричного поля паралельно ε'_{\parallel} і перпендикулярного ε'_{\perp} до напрямку зростання. На рис. 3.10 показано залежність відношення даних величин $\varepsilon'_{\parallel} / \varepsilon'_{\perp}$ від

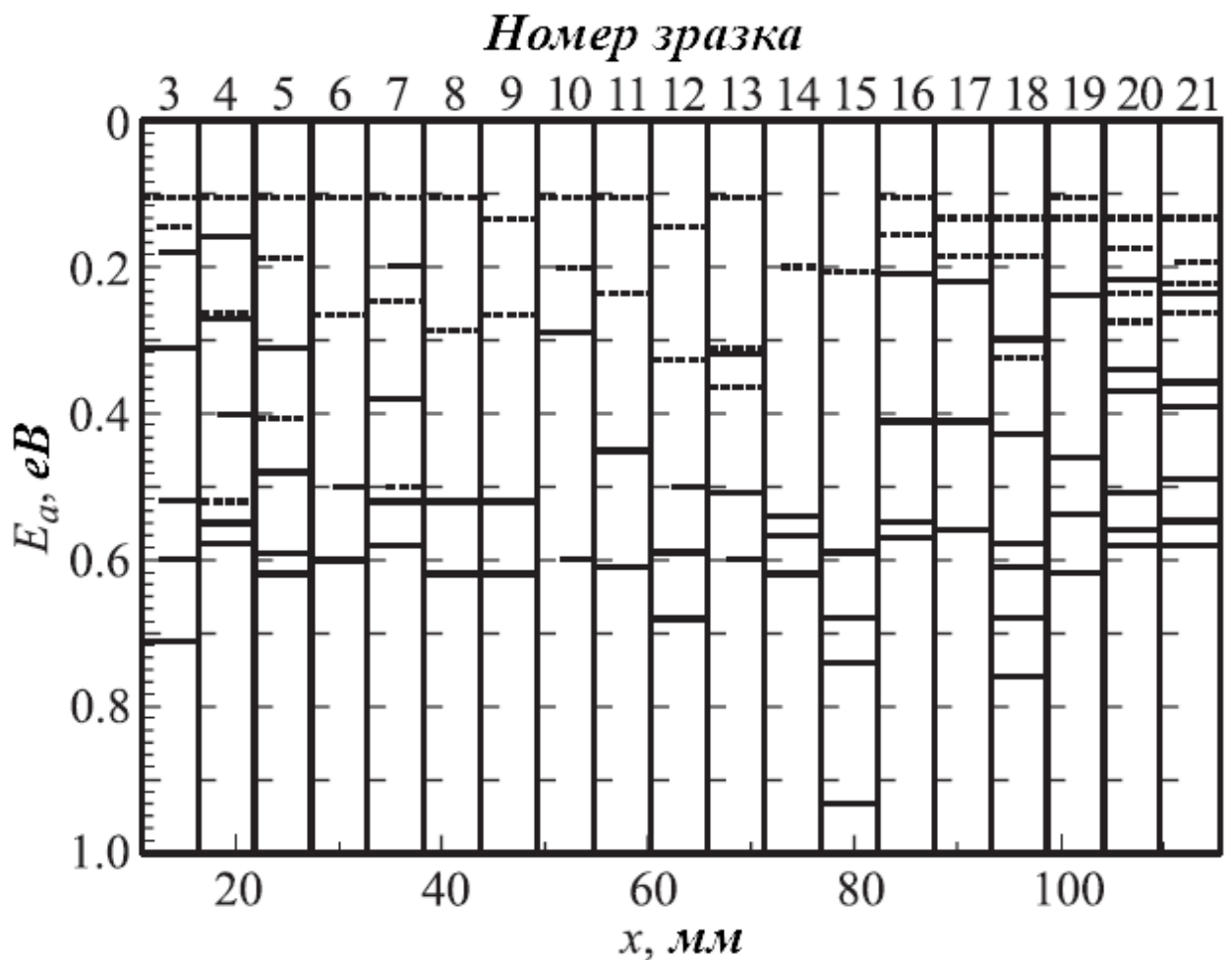


Рис. 3.9 – Діаграма енергій активації дійсної і уявної частин діелектричної проникності (штрихові та суцільні відрізки відповідно) кристалів ZnSe, віддалених на різні відстані від початку кристалічного злитка ($f = 1$ кГц).

віддаленості зразка від початку злитка, виміряних за різних частот електричного поля. Як бачимо, кожна залежність містить мінімум,

положення якого відповідає (крива 3) або близько (криві 1 і 2) до центральної частини злитка. Така ж особливість анізотропії характерна і для коефіцієнта діелектричних втрат досліджених кристалів. Характер частотних та температурних залежностей ε' і ε'' усіх зразків однаковий для зазначених орієнтацій електричного поля. Зауважимо у зв'язку з цим, що анізотропія діелектричної проникності виключається будовою ідеальних кристалів ZnSe, які відносяться, як зазначалось вище, до класу симетрії $\bar{4}3m$. Вважаємо, що подальше дослідження анізотропії діелектричних властивостей кристалів

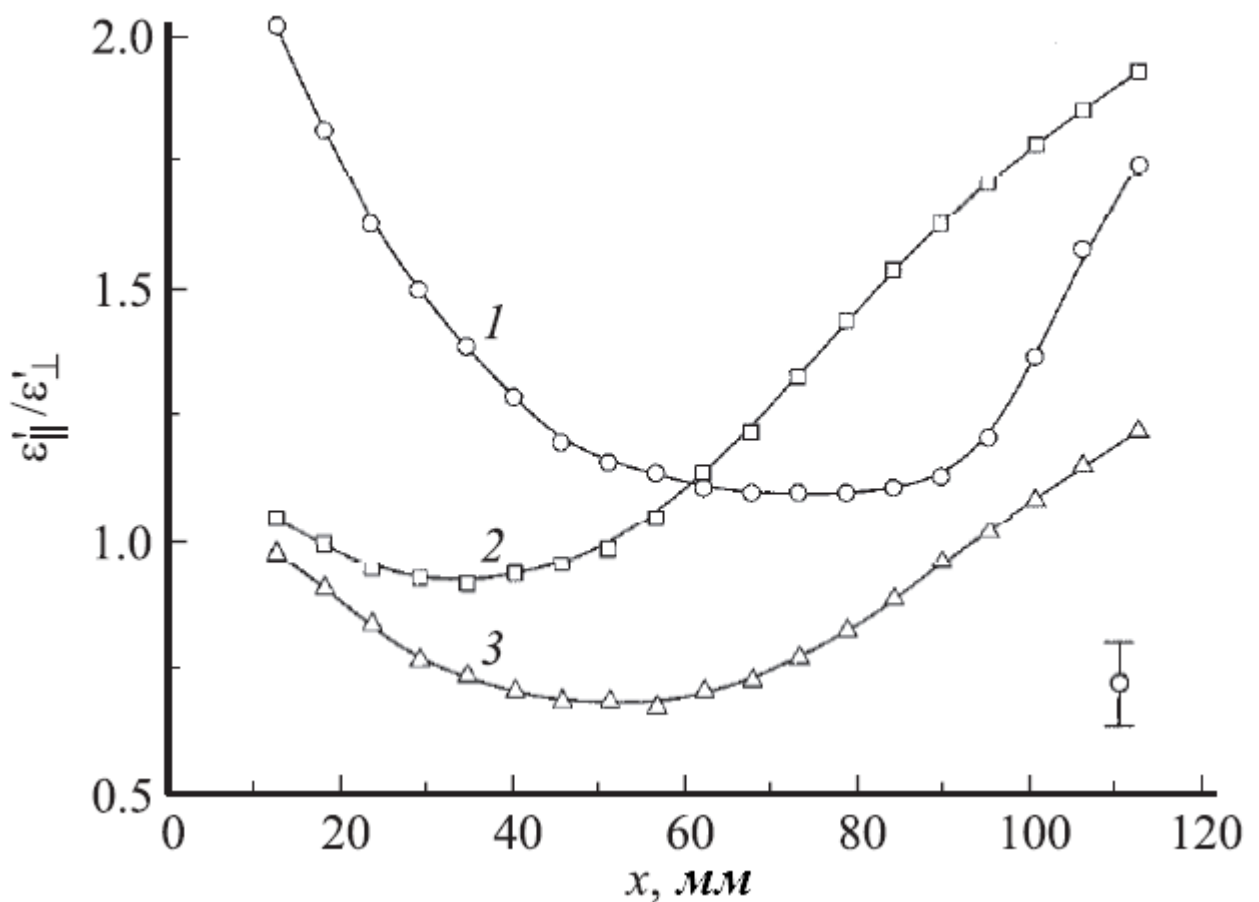


Рис. 3.10 – Залежності відношення дійсних частин діелектричної проникності $\varepsilon'_{||} / \varepsilon'_{\perp}$ кристалів ZnSe від їх віддаленості від початку кристалічного злитка, виміряні за частот електричного поля $1,2 \cdot 10^1$ (1), 10^2 (2) і 10^3 Гц (3). $\varepsilon'_{||}$ виміряна паралельно осі злитка, а ε'_{\perp} – перпендикулярно.

цієї сполуки, вирощених з розплаву, є предметом нового дослідження.

Зазначені властивості кристалів можуть пояснюватись визначальним впливом локалізованих станів носіїв заряду на поляризацію у змінному електричному полі. Так, вказаний вище лінійний вид частотних залежностей дійсної і уявної частин діелектричної проникності в комплексній площині свідчить про реалізацію в досліджених кристалах універсального діелектричного закону Джоншера. В основі цього закону лежить енергетичний підхід [124], згідно з яким поляризація пов'язується зі стрибками носіїв заряду (електронів або іонів) по місцях, заняття яких енергетично вигідне внаслідок створення в кристалі електричного поля. Поляризація кристалів ZnSe, очевидно, пов'язана зі стрибками електронів, оскільки невідомі випадки визначального впливу іонів на діелектричні властивості цих кристалів за умов виконаних нами експериментів. Локальне електричне поле, яке виникає після окремого стрибка носія заряду, екранується в результаті послідовності зазначених переміщень в оточуючій області носіїв, що беруть участь у стрибках. При цьому виконується співвідношення:

$$\frac{W_1}{W_2} = \frac{\chi_1}{\chi_2} = \operatorname{ctg}\left(\frac{n\pi}{2}\right) = \operatorname{const}, \quad (3.1)$$

де W_1 і W_2 – енергія, що втрачається та запасується за період зміни електричного поля, відповідно; χ_1 і χ_2 – уявна й дійсна частини діелектричної сприйнятливості, n – деякий параметр ($0 < n < 1$). Отримані в наших дослідках значення цього параметру (див. рис. 3.8) зазвичай знаходяться в інтервалах 0,5 – 0,6 або 0,7 – 0,8 для зразків з початкової і кінцевої частин кристалічного злитка відповідно. Важливо вказати, що поляризація, яка підпорядковується універсальному закону, пов'язана зі стрибковою електропровідністю в змінному електричному полі з круговою

частотою ω , згідно зі співвідношенням [124]

$$\sigma_{\sim}(\omega) \sim \omega^n. \quad (3.2)$$

Відповідно до стрибкової моделі електропровідності [125], параметр n залежить від просторового та енергетичного розподілів локалізованих станів поблизу рівня Фермі, що беруть участь у перенесенні заряду, радіусу локалізації їх хвильових функцій, а також мультиплетності стрибків носіїв. У випадку, коли $n = 0.8$, стрибки відбуваються між парами станів. Найменші значення даного параметра пов'язують зі збільшенням мультиплетності стрибків. На цій підставі зазначені вище інтервали значень n можна зв'язати з різними точковими дефектами, що беруть участь у поляризації у зразках з початкової та кінцевої частин кристалічного злитка. Ключову роль у виникненні цієї відмінності, очевидно, відіграє відхилення складу кристала від стехіометричного, що вже згадувалось раніше. Проте значення характеру такого відхилення ще недостатньо для визначення домінуючого типу дефектів, які породжено надлишковими атомами, наприклад атомами Zn у початковій частині злитка. Адже ці атоми можуть займати міжвузельне положення, породжувати вакансії у підрешітці Se [121, 126] і навіть утворювати асоціати з іншими власними дефектами або фоновими домішками [127], склад яких у досліджених кристалах досить широкий. Причому остання особливість складу – характерна риса вирощених з розплаву кристалів селеніду цинку [128].

Точкові дефекти різного типу, природно, породжують у забороненій зоні кристала енергетичні рівні, що різняться між собою глибиною залягання відносно дна зони провідності. Внаслідок цього стрибки електронів між локалізованими станами відбуваються за участю фононів [6, 129] і температурна залежність величин $\varepsilon'(\varepsilon'')$ носить активаційний характер

$$\varepsilon''(\varepsilon') \sim e^{\left(-\frac{E_a}{kT}\right)}. \quad (3.3)$$

(k – стала Больцмана). Досліджені кристали характеризуються декількома значеннями E_a . Це може бути обумовленим корельованим розміщенням у кристалічних ґратках точкових дефектів, які взаємодіють один з одним через породжені ними електричне та пружне поля [130]. При цьому окремим парам кореляційно розміщених дефектів відповідають свої значення E_a , які є однаковими для температурних залежностей обох частин ε^* . Разом з тим, як зазначалося вище, є деяка розбіжність наборів енергій активації для ε' і ε'' . Причому в наборі для ε'' будь-якого зразка присутні складові більшої величини. Причина такої відмінності, на наш погляд, полягає в термоактивуванні переходів електронів з локалізованих станів в забороненій зоні у зону провідності. Це зумовлює домінування при досить високій температурі вкладу в дійсну частину електропровідності ε'' за участю вільних носіїв ε''_{σ} . Величина даного вкладу описується співвідношенням [131]

$$\varepsilon''_{\sigma} = \frac{\sigma}{\varepsilon_0 \omega}, \quad (3.4)$$

в якому ε_0 – електрична стала, σ – питома електропровідність на постійному струмі. Таким чином, енергія активації величин ε''_{σ} і відповідно ε'' є, по суті, енергією активації питомої електропровідності. З даним припущенням узгоджується спостереження [132, 133] на вирощених з розплаву нелегованих кристалах ZnSe n-типу енергій активації електропровідності на постійному струмі, які лежать в інтервалі 0.13 – 0.40 eV. Такі самі значення енергій активації характерні для ε'' досліджених нами кристалів. Не можна не відзначити, що в наших дослідах виявлено також більші значення E_a для

зазначенох величини. Раніше [133] деякі з цих значень енергії активації (0.43, 0.48 і 0.54 eV) спостерігалися для електропровідності на постійному струмі досліджених кристалів, підданих опроміненню електронами. Встановлення природи таких і ще більших значень E_a для уявної частини діелектричної проникності неопромінених кристалів також потребує додаткових досліджень.

Істотний вплив на діелектричні властивості досліджених кристалів також мають термопластичні напруження. На це вказує анізотропія діелектричних властивостей, при якій відношення дійсних частин діелектричної проникності $\epsilon'_{\parallel}/\epsilon'_{\perp}$ (рис. 3.10) досягає найбільших значень саме у зразків із початкової та кінцевої частин кристалічного злитка. Справа в тому, що утворення зазначених напружень типово для бінарних кристалів, які вирощуються з розплаву [110], включаючи сполуки $A^{II}B^{VI}$ [134, 135], і пов'язується з особливими тепловими умовами в області фронту кристалізації. Термопластичні напруження мають ось симетрії, яка колінеарна до напрямку зростання кристалічного злитка. Причому найбільших величин ці напруження досягають саме в зазначених частинах злитка [134, 135]. Додатковим свідченням значного впливу термопластичних напружень на діелектричні властивості кристалів ZnSe є зазначена вище різниця енергій активації ϵ' і ϵ'' у зразків з різних частин кристалічного злитка.

Таким чином, діелектричні властивості досліджених кристалів селеніду цинку в низькочастотній області значною мірою залежать від їх віддаленості від початку кристалічного злитка. Поляризація кристалів у змінному електричному полі пов'язана зі стрибками носіїв заряду між локалізованими станами, породженими точковими дефектами структури. Визначальний вплив на виникнення таких дефектів чинять не лише фонові домішки, але й відхилення складу від стехіометричного та термопластичні напруження, що закономірно змінюються в напрямку росту зливка.

3.2. Кристали $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$

Подібно кристалам селеніду цинка кристали телуріду кадмію – цинка теж мають кубічну структуру сфалериту [136], але меншу заборонену зону (1,608 eV при $x = 0.10$ та температурі 300 K [137]). Головна мета створення цих кристалів полягала в досягненні оптимального поєднання високих значень електроопору, рухливості носіїв струму та коефіцієнта поглинання іонізуючого випромінювання [138]. Разом з тим для кристалів $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ (CZT), подібно до будь-яких твердих розчинів напівпровідників, характерні неоднорідності складу. Крім того, при вирощуванні з розплаву в кристалах CZT виникають різноманітні власні дефекти структури, зумовлені збідненням розплаву атомами кадмію та відповідно збагаченням атомами телуру, які в багатьох випадках утворюють окрему фазу [136]. Останні дві обставини визначають особливості зазначених кристалів як неоднорідної та негомогенної системи, а, відтак, їхні електричні та фотоелектричні властивості. Саме цим і зумовлена спрямованість досліджень, результати яких наведено далі.

3.2.1. Вплив діелектричної релаксації на результати вимірювання електричних параметрів кристалів в змінному електричному полі

Загальновідомо, що при експериментальному дослідженні електричних властивостей кристалів та структур на їхній основі використовуються вимірювання відповідних параметрів не лише в постійному, але й в змінному електричному полях. Із загальних міркувань зрозуміло, що більш інформативними є результати дослідів саме в змінному полі, адже в цьому випадку на відгук зразка на поле впливають не лише вільні, але й зв'язані носії заряду. Домінування тієї чи іншої складової відгуку залежить від умов досліду та властивостей об'єкту досліджень. У другому розділі відзначалось, що у випадку неоднорідних кристалів в низькочастотній області зазвичай

спостерігається діелектрична релаксація. Тому з наукової та практичної точок зору важливо дослідити вклад цього процесу і, відповідно, зв'язаних носіїв заряду у питому електропровідність кристалів $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$, виміряну в змінному електричному полі.

Будемо розрізняти питомий електроопір зразка, вимірний в змінному електричному полі ρ_{\sim} та полі постійному ρ_c . Зазначимо, що остання зі згаданих величин визначається вільними носіями заряду. Зв'язок цієї величини з коефіцієнтом діелектричних втрат матеріалу описується співвідношенням [131]:

$$\varepsilon_c'' = \frac{1}{\varepsilon_0 \rho_c \omega}, \quad (3.5)$$

де ε_0 – електрична стала, $\omega = 2\pi f$ – колова частота електричного поля. З даного співвідношення випливає, що для досягнення максимальної точності вимірювань коефіцієнта діелектричних втрат (а отже і ρ_c) експеримент необхідно виконувати за якомога нижчої частоти електричного поля, що забезпечить найбільший вклад вільних носіїв в уявну частину діелектричної проникності.

Особливістю виконаних нами дослідів є використання зразків $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ з різними значеннями відносної діелектричної сталої та питомого електроопору. Останню величину вимірювали не лише в змінному, але й постійному електричному полях. Електричні контакти у вигляді шарів Au було сформовано методом хімічного осадження золота з водного розчину $\text{HAuCl}_4 \times 4\text{H}_2\text{O}$ [139]. Контакти використовували при вимірюванні не тільки питомого електроопору в постійному електричному полі ρ_{\rightarrow} , а й частотних залежностей комплексної діелектричної проникності. У випадку вимірювань ρ_{\rightarrow} використовували початкову лінійну ділянку вольт-амперної характеристики (ВАХ) структури метал-напівпровідник-метал. Частотні залежності реальної та уявної частин комплексної діелектричної проникності

зразків вимірювали в інтервалі частот ($10^1 - 10^5$) Гц за допомогою прецизійного моста змінного струму LCR – 819. При цьому було реалізовано ємнісний метод вимірювання діелектричних сталей для фіксованих частот.

Відомо [131, 140], що в загальному випадку коефіцієнт діелектричних втрат ε'' кристалів залежить не тільки від електропровідності за участю вільних носіїв заряду, а й від діелектричної релаксації. Істотно, що остання, зазвичай, характеризується розподілом релаксаторів за частотою. Відповідна функція розподілу $Y(\tau)$ (τ – час релаксації, який дорівнює ω^{-1}) пов'язана з частотними залежностями ε' та ε'' співвідношеннями [141]

$$\int_0^{\infty} \frac{Y(\tau) d\tau}{1 + (\omega\tau)^2} = \frac{\varepsilon'(\omega) - \varepsilon'_\infty}{\varepsilon'_0 - \varepsilon'_\infty}; \quad (3.6)$$

$$\int_0^{\infty} \frac{Y(\tau) \omega\tau d\tau}{1 + (\omega\tau)^2} = \frac{\varepsilon''(\omega)}{\varepsilon'_0 - \varepsilon'_\infty}, \quad (3.7)$$

в яких ε'_0 – низькочастотна (у граничному випадку – статична) діелектрична проникність; ε'_∞ – високочастотна (у граничному випадку - оптична) діелектрична проникність кристала. Оскільки ε' може бути виміряна з набагато більшою точністю, ніж ε'' , то раніше [142, 143] для знаходження функції $Y(\tau)$ тим чи іншим числовим методом використовували саме співвідношення (3.6). Те саме співвідношення застосовувалося для знаходження цієї функції і в наших дослідженнях. Важливо, що за допомогою зазначеної функції можна, згідно співвідношення (3.7), обчислити складову коефіцієнта діелектричних втрат, що визначається діелектричною релаксацією. Такий спосіб урахування впливу діелектричної релаксації на коефіцієнт ε'' використовувався в наших дослідженнях.

3.2.1.1. Методика визначення функції розподілу релаксаторів за частотою. При знаходженні функції $Y(\tau)$ (далі Y) з використанням

експериментальних даних та співвідношення (3.6) останнє замінювали системою лінійних рівнянь. У матричній формі ця система записується як

$$T = AM \cdot Y, \quad (3.8)$$

де

$$T = \begin{bmatrix} T_{-\infty} \\ T_{-\infty+1} \\ \vdots \\ T_{\infty-1} \\ T_{\infty} \end{bmatrix}, Y = \begin{bmatrix} Y_{-\infty} \\ Y_{-\infty+1} \\ \vdots \\ Y_{\infty-1} \\ Y_{\infty} \end{bmatrix};$$

$$AM = \begin{bmatrix} A_{-\infty,-\infty} M_{-\infty,-\infty} & A_{-\infty,-\infty+1} M_{-\infty,-\infty+1} & \dots & A_{-\infty,\infty-1} M_{-\infty,\infty-1} & A_{-\infty,\infty} M_{-\infty,\infty} \\ A_{-\infty+1,-\infty} M_{-\infty+1,-\infty} & A_{-\infty+1,-\infty+1} M_{-\infty+1,-\infty+1} & \dots & A_{-\infty+1,\infty-1} M_{-\infty+1,\infty-1} & A_{-\infty+1,\infty} M_{-\infty+1,\infty} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ A_{\infty-1,-\infty} M_{\infty-1,-\infty} & A_{\infty-1,-\infty+1} M_{\infty-1,-\infty+1} & \dots & A_{\infty-1,\infty-1} M_{\infty-1,\infty-1} & A_{\infty-1,\infty} M_{\infty-1,\infty} \\ A_{\infty,-\infty} M_{\infty,-\infty} & A_{\infty,-\infty+1} M_{\infty,-\infty+1} & \dots & A_{\infty,\infty-1} M_{\infty,\infty-1} & A_{\infty,\infty} M_{\infty,\infty} \end{bmatrix}.$$

Фігуруючі у виразі 3.8 коефіцієнти визначаються вибором квадратурної формули, в якості якої нами було застосовано формулу трапецій [144]. Підкреслимо, що у системі 3.8 враховується вся область частот, у якій спостерігається дисперсія ε' . В той же час, доступний для вимірювань частотний інтервал $\omega_e \in (\omega_{\min}; \omega_{\max})$, звісно, є обмеженим. Тому при переході до використаного в досліді частотного інтервалу і відповідного йому інтервалу часів релаксації ($\tau = \omega^{-1}$) $\tau_e \in (\tau_{\min}; \tau_{\max})$ виникає проблема крайових умов, з якою пов'язана коректність рішення 3.8. В результаті вказаного переходу отримуємо

$$T(\omega_i) = \left(\sum_{j=0}^n A_{i,j} M(\omega_i, \tau_j) Y(\tau_j) \right) + R(\omega_i), \quad i = \overline{-\infty, \infty}, \quad (3.9)$$

де $R(\omega_i)$ відповідає сумі у правій частині 3.8 за межами частотного інтервалу $\omega_e \in (\omega_{\min}; \omega_{\max})$, а доданок, що залишився – такий же сумі в межах зазначеного інтервалу. Зауважимо, що вибір оптимального значення n забезпечує досить малу величину $R(\omega_i)$. Такий вибір можливий лише з урахуванням похибки вимірювання ε' та здійснюється за допомогою ітераційної процедури. При цьому для кожного значення n , починаючи з малих величин, оцінюється нев'язка системи

$$\sum_{i=0}^n \left[\frac{(T(\omega_i) - T^*(\omega_i))^2}{n} \right].$$

$T^*(\omega_i)$ отримано чисельним інтегруванням лівої частини 3.6 з використанням $Y(\tau)$ для попередньої ітерації, а $T(\omega_i)$ – права частина того ж співвідношення, яка визначена експериментально), яка і є $R(\omega_i)$, згідно 3.9. Ця величина враховується за наступної ітерації у процесі рішення системи 3.8. Умовою припинення ітерацій є збіг у межах похибки вимірювання обчислених значень $\varepsilon'(\omega_i)$ зі знайденими дослідним шляхом. Використовуючи визначене таким чином n , отримуємо для 3.9

$$T(\omega_i) = \left(\frac{\tau_{\max} - \tau_{\min}}{n} \right) \times \left[K(Y_0, M_{i,0}) + K(Y_n, M_{i,n}) + \sum_{j=0+1}^{n-1} Y(\omega_j, \tau_j) \right], \quad (3.10)$$

$$\text{де } K(Y_i, M_{i,j}) = \frac{Y(\tau_j)M(\omega_j, \tau_j)}{n}.$$

Зауважимо, що внаслідок близькості до нуля детермінанта отриманої системи рівнянь задача знаходження з неї функції $Y(\tau)$ є погано зумовленою за А.М. Тихоновим [145]. Тому для вирішення цієї системи необхідна її

регуляризація, що в результаті призводить до наступного виразу функції, яка шукається

$$Y(\tau_j) = \left(M^T(\omega_i, \tau_j) \cdot M(\omega_i, \tau_j) + \alpha \cdot E \right)^{-1} \cdot M^T(\omega_i, \tau_j) \cdot T(\omega_i), \quad (3.11)$$

в якому α – параметр регуляризації, E – одинична матриця, $M^T(\omega_i, \tau_j)$ – матриця, отримана транспонуванням матриці $M(\omega_i, \tau_j)$.

3.2.1.2. Вклад діелектричної релаксації в електрофізичні параметри кристалів $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$. Вклад у коефіцієнт діелектричних втрат електропровідності, що пов'язана з вільними носіями заряду, залежить від частоти змінного електричного поля (див. вираз 3.5). Тому однією з умов досягнення найбільшої точності вимірювання питомого електроопору кристала в змінному електричному полі є проведення досліду при якомога меншій частоті електричного поля. Разом з тим вибір цього параметра, вочевидь, залежить також від технічних характеристик приладу, що використовується в експериментах, і властивостей досліджуваного зразка.

Істотна особливість приладу LCR – 819, що застосовувався в наших дослідах, полягає в тому, що виміряна з його допомогою електроємність об'єкта повинна певним чином співвідноситися з частотою електричного поля. Причому для вимірювань у низькочастотній області необхідно, щоб C була досить великою.

За частоти електричного поля 12 Гц електроємність вимірювального конденсатора зі зразком не перевищувала 100 пФ. Можливо тому, починаючи із зазначеної частоти і до частот 80...90 Гц, спостерігався розкид вимірних значень C і $\text{tg}\delta$ зразків. Враховуючи це, вимір їх питомого електроопору в змінному полі виконували при частоті змінного електричного поля 100 Гц. Точність такого виміру, за нашими оцінками, становить $\sim 10\%$. Отримані в результаті дослідів значення ρ_{\sim} , а також діелектричних

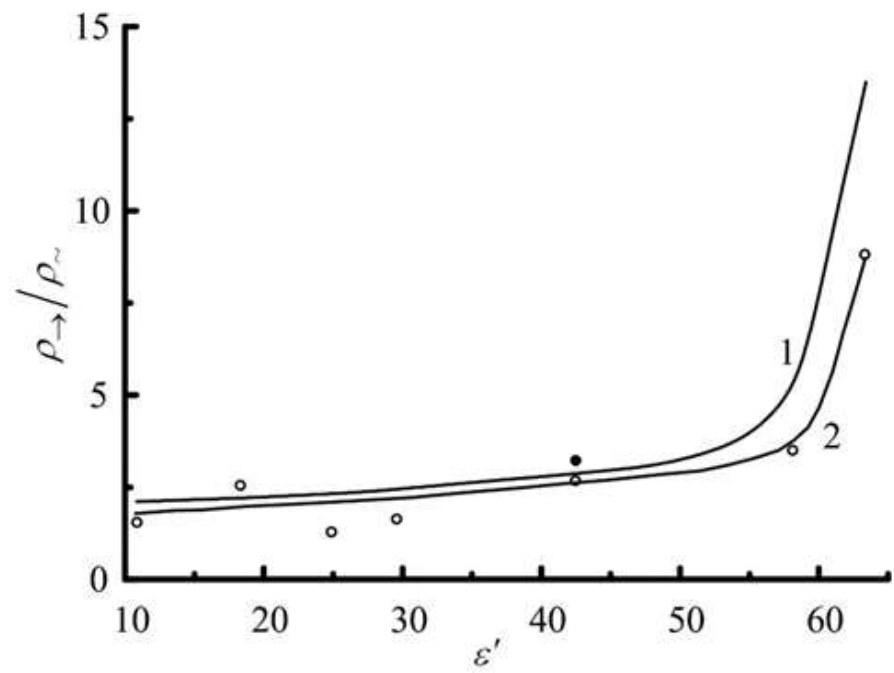
постійних кристалів $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ з підвищеною поляризацією наведено в таблиці 3.2. З таблиці видно, що величина діелектричної проникності більшості зразків значно перевищує зазначене вище відоме з літературних джерел значення. Зіставлення діелектричної проникності з усередненим за об'ємом зразка вмістом цинку ($x = 0,10 \dots 0,18$) не виявило кореляції між цими величинами. Тому природа зазначеної аномалії діелектричних властивостей кристалів типу $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$, очевидно, є предметом подальших досліджень. Підкреслимо також відсутність кореляції ε' з коефіцієнтом

Таблиця 3.2

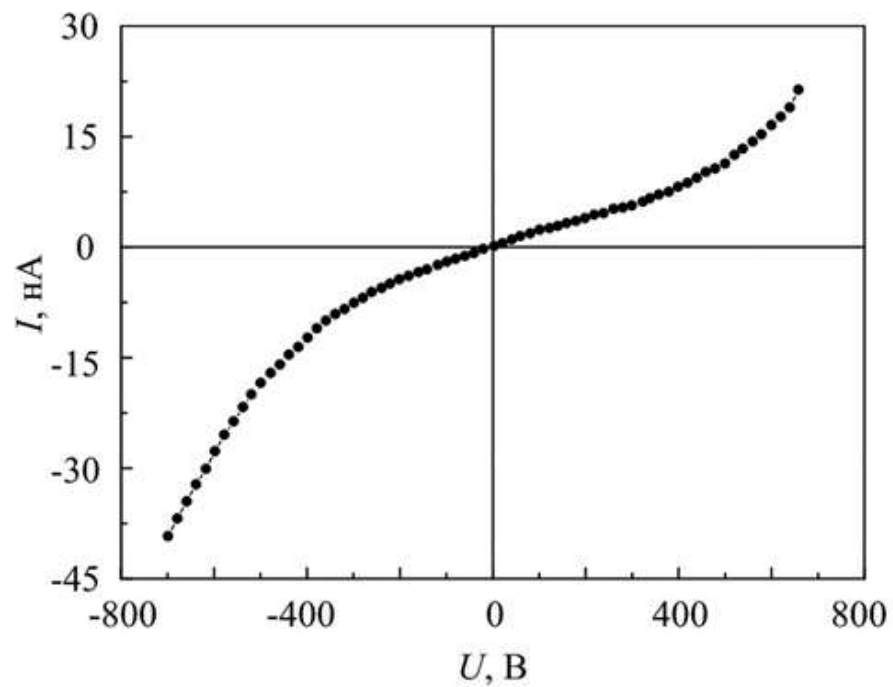
Електрофізичні параметри зразків $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$, виміряні за частоти електричного поля 100 Гц

Параметри	Номери зразків						
	1	2	3	4	5	6	7
$\rho_{\sim}, \text{Ом}\cdot\text{см}$	$8,6 \cdot 10^9$	$7 \cdot 10^9$	$8,7 \cdot 10^{10}$	$3,3 \cdot 10^9$	$4,3 \cdot 10^9$	$2,8 \cdot 10^9$	$9,7 \cdot 10^9$
ε'	10,9	18,3	24,9	29,6	56,9	58,1	63,3
ε''	18	39	2	49	16	36	12

діелектричних втрат та питомим електроопором ρ_{\sim} . Порівняння результатів вимірювання даної величини з питомим електроопором постійному струму ρ_{\rightarrow} показало, що для всіх досліджених зразків відношення $\rho_{\rightarrow} / \rho_{\sim}$ перевищує одиницю. Причому це відношення виявляє тенденцію до збільшення при переході до зразка з більшою діелектричною проникністю (рис. 3.11, крива 1). Зауважимо, що крива 2 на цьому рисунку отримана при виключенні вкладу діелектричної релаксації з результату вимірювань. Ця крива відповідає меншій різниці між значеннями питомого електроопору, виміряними в постійному та змінному полях.



а



б

Рис. 3.11 – Відношення величин питомого опору $\rho_{\rightarrow}/\rho_{\sim}$ для кристалів CdZnTe з різною відносною діелектричною проникністю за частоти 100 Гц (а) та типова ВАХ зразка (б).

Однією з причин перевищення ρ_{\rightarrow} над ρ_{\sim} і зазначеної тенденції для їхнього відношення може бути наявність вкладу в коефіцієнт ϵ'' , обумовленого

діелектричною релаксацією. На користь цього свідчать спостереження на зразках з підвищеною поляризуемістю дисперсії діелектричних сталей (рис. 3.12). Зазначимо розмитий характер дисперсії, що свідчить про наявність розподілу релаксаторів за частотою. Важливо, що нижня границя дисперсії лежить за межами дослідженого інтервалу частот. Враховуючи розмитий характер дисперсії діелектричних постійних, обчислення внеску у коефіцієнт ε'' , обумовленого дисипацією енергії електричного поля внаслідок діелектричної релаксації, виконувалось за викладеною вище (див. п.3.2.1.1) методикою. При цьому припускалось, що нижньою межею області дисперсії є найменша частота змінного електричного поля

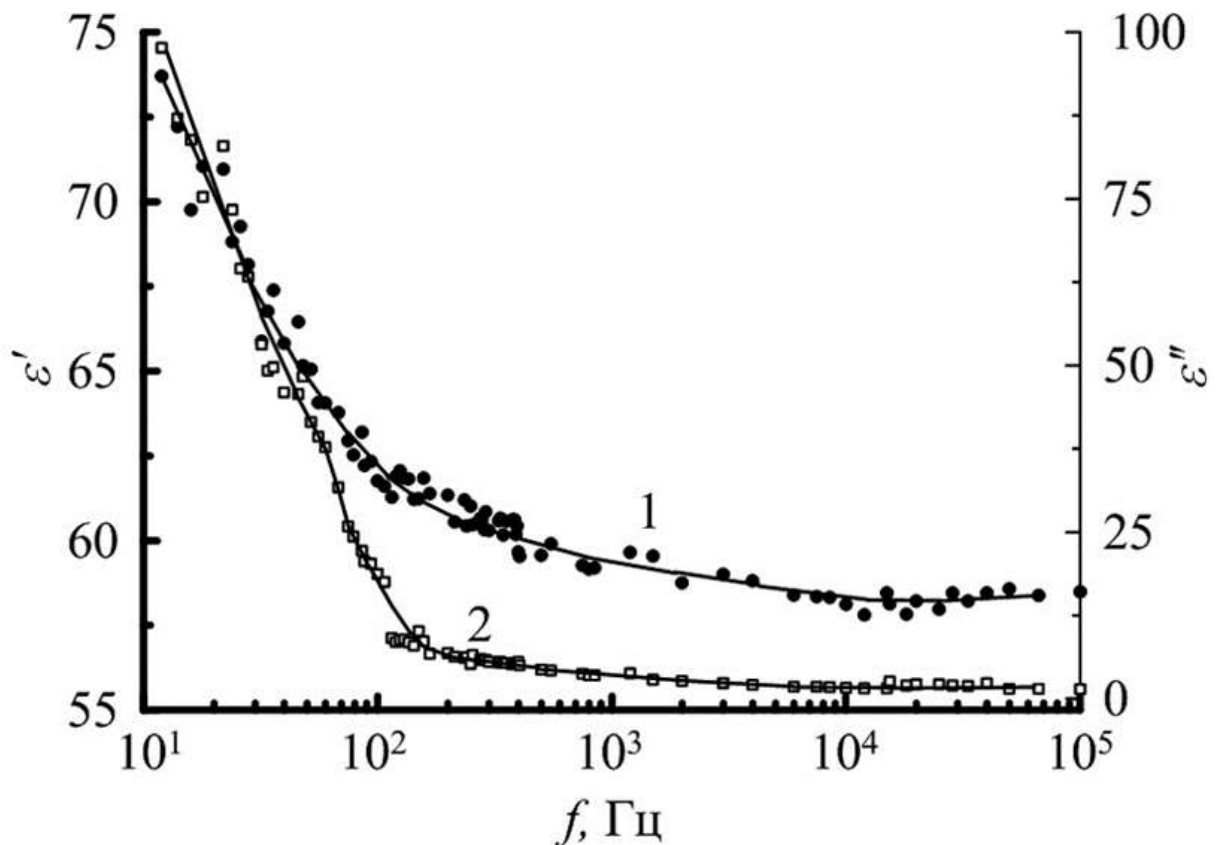


Рис. 3.12 – Частотні залежності відносної діелектричної проникності (крива 1) та коефіцієнта діелектричних втрат (крива 2), типові для кристалів $CdZnTe$ з високою поляризуемістю.

в наших дослідях. Одержана в результаті функція розподілу релаксаторів за частотою графічно показана на рис. 3.13. Такий вид функції типовий для кристалів з підвищеною поляризуемістю.

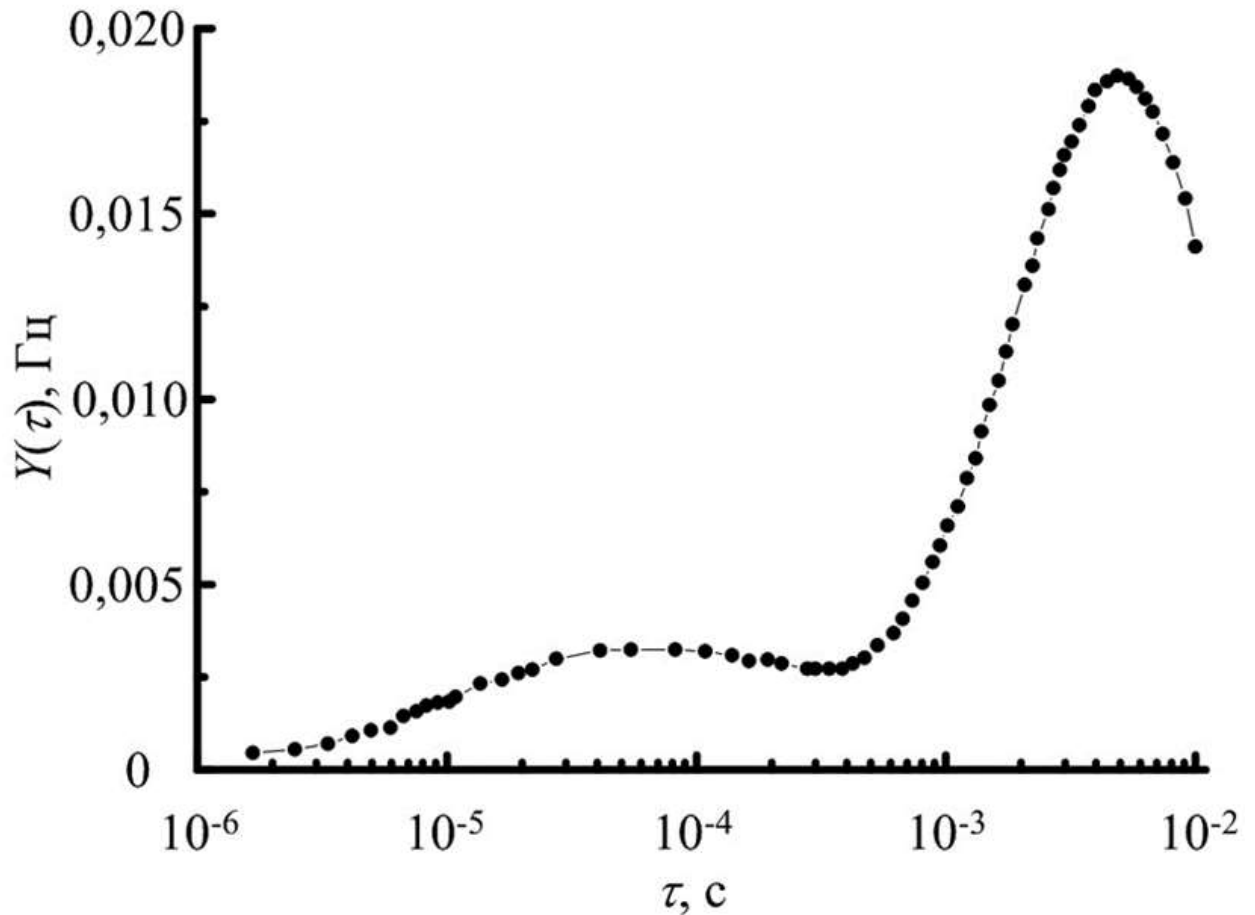


Рис. 3.13 – Функція розподілу релаксаторів за частотою, типова для кристалів CdZnTe з високою поляризуемістю.

Як бачимо, у розподілі релаксаторів є два максимуми в областях $7 \cdot 10^{-5}$ та $5 \cdot 10^{-3}$ с. Вочевидь, ці максимуми відповідають релаксаційним процесам, природа яких пов'язана з аномалією діелектричних властивостей досліджених кристалів.

Виключення вкладу діелектричної релаксації у коефіцієнт діелектричних втрат дозволило нам уточнити значення питомого електроопору зразка змінному струму згідно з формулою 3.5. Уточнене в такий спосіб значення ρ_{\sim} менше відрізняється від ρ_{\rightarrow} , ніж отримане

спочатку (порівняйте криві 1 і 2 рис. 3.11, а). Зауважимо, що відповідно до наведених даних така поведінка досліджених величин більшою мірою виявляється у зразків з порівняно високою ε' . Враховуючи вищевказане ототожнення нижньої межі області дисперсії діелектричної проникності з найменшою частотою електричного поля в наших дослідах, можна припустити, що однією з умов подальшого зменшення відмінності ρ_{\sim} від ρ_{\rightarrow} для досліджених кристалів є виконання вимірювань у більш ширшій області частот, яка охоплює дійсну нижню границю дисперсії.

Ще однією причиною відмінності ρ_{\sim} і ρ_{\rightarrow} в наших дослідженнях, вочевидь, є наявність на гранях зразків, що межують з електродами, шарів з підвищеним опором, які чинять визначальний вплив на результат вимірювання ρ_{\rightarrow} . На користь цього припущення свідчить асиметричний характер ВАХ досліджених зразків з електричними контактами (рис. 3.11, б) [138]. Зауважимо, що асиметрію ВАХ не можна пояснити відмінністю складу областей кристалів, що межують з електродами, оскільки, згідно з результатами наших досліджень, максимальна величина градієнта вмісту Zn у зразках не перевищує 2 атомні % на сантиметр. У той же час, товщина зразка становить лише 2 мм.

Таким чином, величини питомого електроопору досліджених твердих розчинів напівпровідників CdZnTe, виміряні в постійному та змінному електричних полях, можуть суттєво відрізнятись одна від одної. Одна з причин такої відмінності полягає в дисипації енергії змінного електричного поля, пов'язаній з діелектричною релаксацією. Для оцінки вкладу діелектричної релаксації у коефіцієнт діелектричних втрат i , відповідно, у питомий електроопір змінному електричному полі можуть використовуватись вирази, що описують діелектричний відгук кристала при наявності розподілу релаксаторів за частотою. Інший спосіб врахування відмінності величин питомого електроопору, виміряних у постійному та змінному електричних полях, полягає в експериментальному визначенні

відношення цих величин залежно від діелектричної проникності кристала. Використовуючи таку залежність, а також отримані дослідним шляхом діелектричну проникність та питомий електроопір змінному струму кристала, можна визначити його електроопір постійному струму [146, 147].

3.2.2. Закономірні зміни складу й комплексної діелектричної проникності в кристалічному злитку

На сьогодні достеменно відомо, що характерною рисою напівпровідникових твердих розчинів є неоднорідність складу. Ця особливість кристалічних матеріалів тісно пов'язана умови їх вирощування. Зокрема, у випадку кристалів $Cd_{1-x}Zn_xTe$, вирощуваних з розплаву, виникають як мікро-, так і макронеоднорідності складу. Істотно, що інколи перші містять регулярну (періодичну) складову в напрямку росту кристалічного злитка [148], а другі – в напрямку, перпендикулярному до зазначеного [149]. Вочевидь, як мікро-, так і макронеоднорідності складу можуть впливати на електричні властивості кристалів $Cd_{1-x}Zn_xTe$, зокрема в низькочастотній області. Ця особливість складу має враховуватись при використанні кристалів в якості детекторів гамма-випромінювання, що функціонують за кімнатної температури, оскільки технічні характеристики таких приладів в значній мірі залежать від електрофізичних властивостей кристалічного напівпровідника [150].

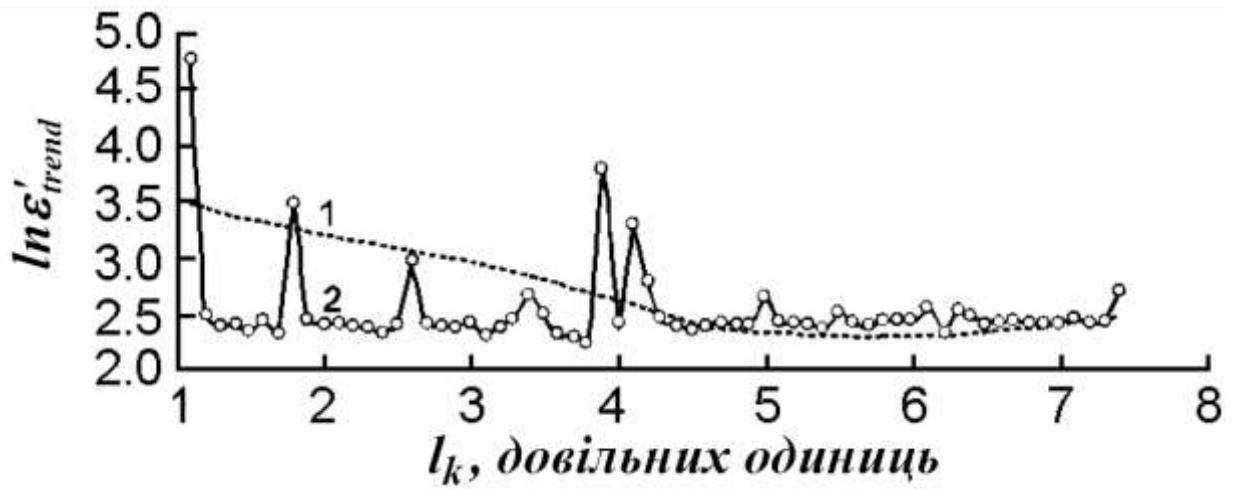
В наших дослідях визначення складу кристалів $Cd_{1-x}Zn_xTe$ здійснювалось енергодисперсійним методом з використанням електронного мікроскопа РЕМ-106. Зразки виготовляли шляхом вирізання прямокутної пластини з центральної частини кристалічного злитка (діаметр злитка складав 60 мм). Поверхня пластини була орієнтована паралельно напрямку росту злитка Z . Пластинку розрізали на прямокутні зразки розміром 8 x 8 x 6 мм. Різання здійснювали таким чином, щоб більші площини зразка були паралельними або перпендикулярними напрямку Z . Після розрізання всі

грані зразків піддавались послідовно механічному шліфуванню, поліруванню та хімічному травленню, що забезпечило видалення пошкодженого приповерхневого шару. Електричні контакти створювали на гранях, орієнтованих паралельно напрямку Z , шляхом покриття їх провідним лаком ТЛС. Реальну ε' та уявну ε'' частини ε^* вимірювали в низькочастотній області ємнісним методом за допомогою вимірювача іммітансу LCR–819, використовуючи при цьому оригінальну вимірювальну комірку. Зразок частково заповнював простір між електродами в комірці. Амплітуда напруги на зразку становила 1 В.

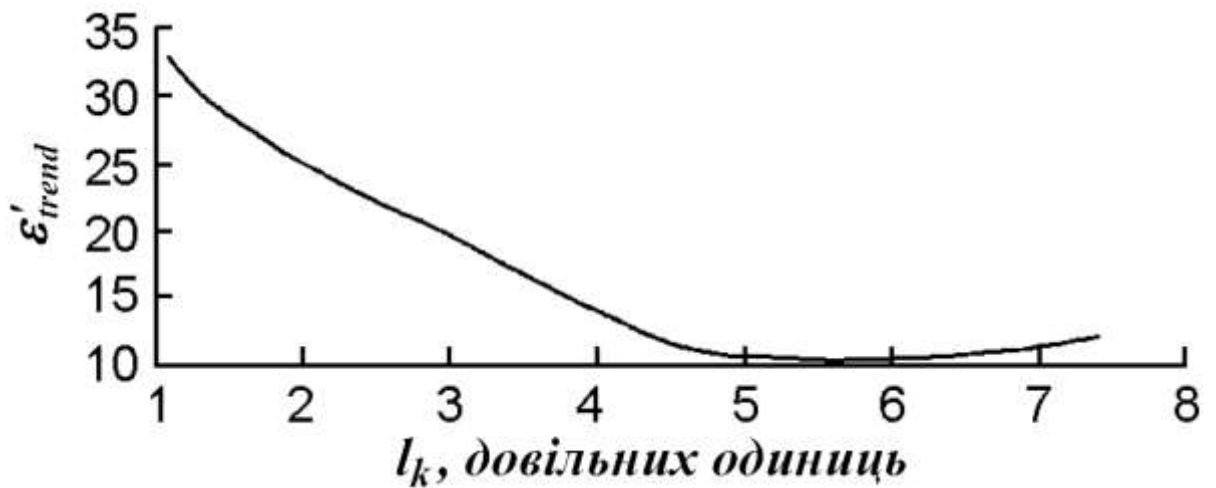
Експериментальні залежності величин ε' і ε'' від просторової координати, безумовно, містять не тільки закономірні, але й випадкові компоненти. Тому для виділення закономірної компоненти було використано вейвлет – аналіз [148, 149]. При цьому двовимірний масив експериментальних даних, тобто $\varepsilon'(r_j, Z_j)$ і $\varepsilon''(r_j, Z_j)$ (де r_j – координата в радіальному напрямку, а Z_j – у осьовому), перетворювався в одновимірний $\varepsilon'(l_k)$, $\varepsilon''(l_k)$ шляхом продовження ряду з фіксованими значеннями Z_j наступним рядом у порядку збільшення j . Одержані в такий спосіб залежності $\varepsilon'(l_k)$ наведено на рис. 3.14.

На рис. 3.14а показана експериментальна залежність дійсної частини ε^* від просторової координати l_k , тобто $\varepsilon'(l_k)$, одержана описаним вище перетворенням двовимірного масиву даних в одновимірний. Відзначимо, що сплески цієї залежності відповідають областям біля краю кристалічного злитка. На тому ж рисунку (частина б) наведено залежність закономірної частини цієї ж величини ε'_{tr} (trend) від l_k , отриману в результаті вейвлет-фільтрації експериментальних даних. Використання вейвлет-аналізу дозволило отримати ізолінії для дійсної та уявної частин комплексної діелектричної проникності. Для кристалів CdZnTe це було зроблено вперше. На рис. 3.15 представлено двовимірний розподіл ε'_{tr} із зазначенням ліній

однакових значень цієї величини. Експериментальні та отримані шляхом фільтрації аналогічні залежності для ε''_{tr} і якісно подібні наведеним.



a



б

Рис. 3.14 – Залежності від просторової координати дійсної частини діелектричної проникності і її закономірної складової (а); б – та ж залежність для закономірної складової в лінійному масштабі

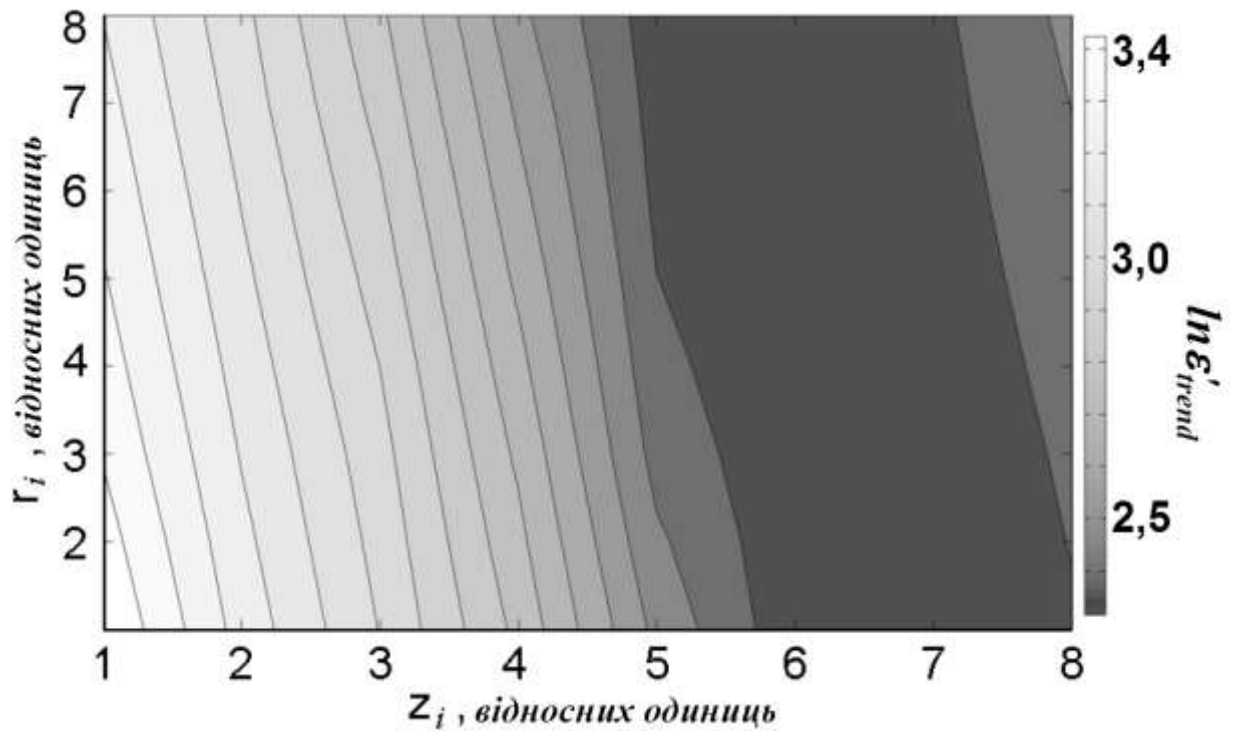
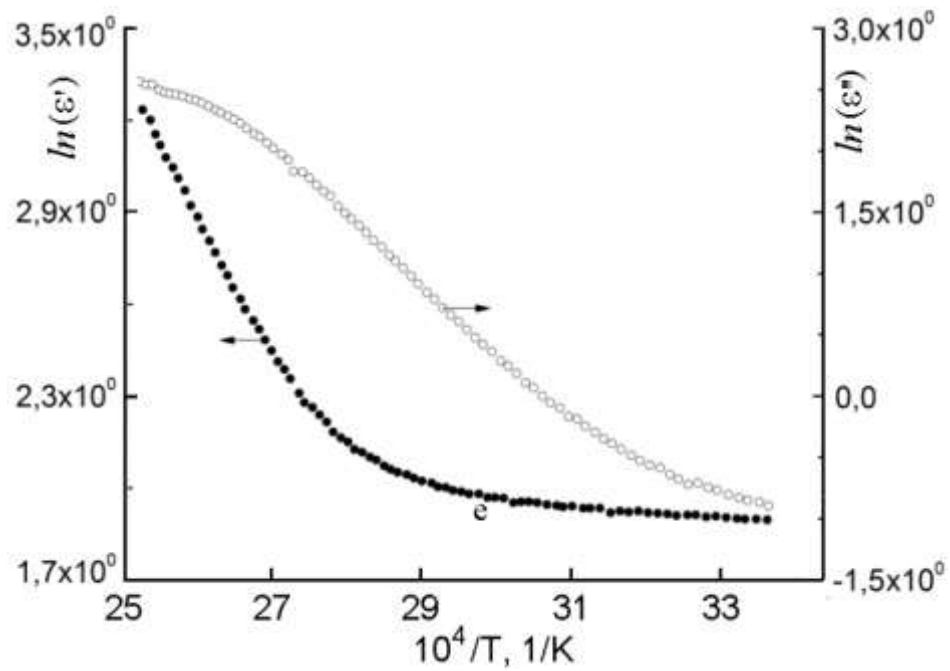


Рис. 3.15 – Двовимірний розподіл закономірної частини ε' кристалічного злитку $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$.

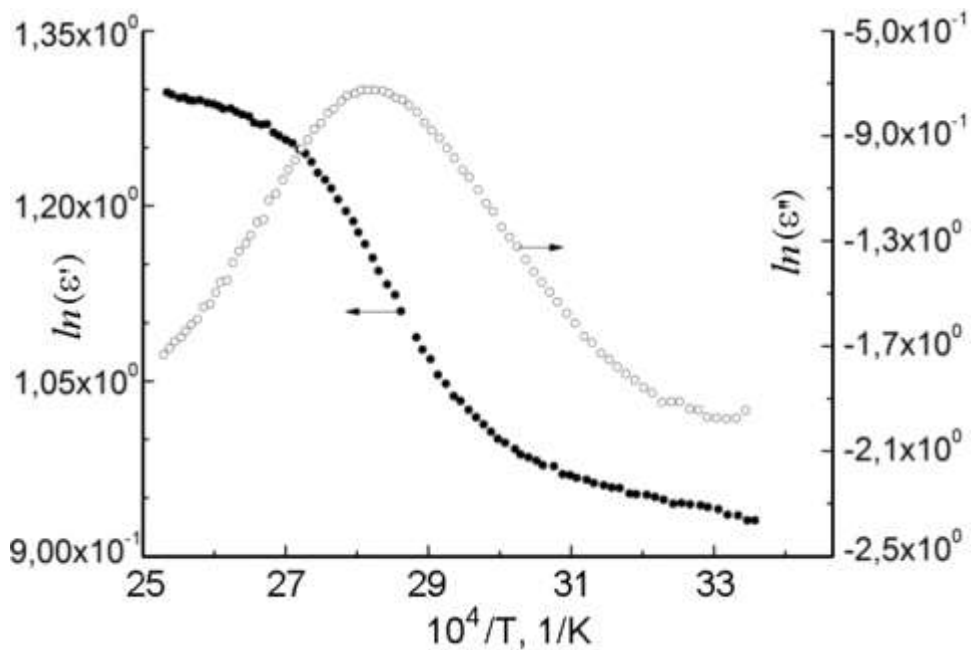
На рис. 3.16 показано температурні залежності ε' та ε'' , які є типовими для зразків з початкової та кінцевої частин кристала. Видно, що обидві ці величини істотно залежать від температури T . Причому для зразків з кінцевої частини кристала характерна наявність максимуму залежності $\varepsilon''(T)$. Відповідна максимуму температура T_{max} збільшується при переході до зразків, розташованих далі від початку кристала (рис. 3.17).

Спостереження закономірної складової змін величини ε' у напрямку росту кристалів CdZnTe , на нашу думку, є природною, оскільки переміщенню в цьому напрямку відповідає зміна хімічного й дефектно-домішкового складу кристала. При цьому ключову роль відіграють сегрегація Zn й утворення вакансій кадмію V_{Cd} у вигляді одиночних дефектів або складових асоціатів [151]. Вочевидь, саме з V_{Cd} пов'язане різке зростання обох частин ε^* поблизу краю злитка. Природа цієї аномалії (по суті, неоднорідності) діелектричних властивостей досліджених кристалів,

очевидно, є предметом подальших досліджень. Зупиняючись на зміні ϵ'_{tr} в межах дослідженої частини кристала, важливо відзначити, що коефіцієнт



a



б

Рис. 3.16 – Типові температурні залежності ϵ' і ϵ'' для початкових (а) та кінцевих (б) областей кристалічного злитку $Cd_{1-x}Zn_xTe$.

сегрегації Zn перевищує одиницю [152]. Тому при зростанні з розплаву шари твердого розчину CdZnTe все більше збіднюються цим компонентом. Враховуючи припущення щодо визначального впливу складу на діелектричні властивості цих кристалів, слід було б очікувати збільшення ϵ'_{rr} при переході до кінцевої частини кристала, бо значення цієї величини у ZnTe менше, ніж у CdTe (10,1 [153] і 11,0 [123], відповідно). Однак з цим припущенням не узгоджується характер зміни ϵ'_{rr} в більшій частині дослідженої області кристала (див. рис. 3.14). Основною причиною такої розбіжності, вочевидь, є істотний вплив на процес поляризації кристала власних дефектів, включаючи V_{Cd} , та залишкові домішки. Про цей вплив і піде далі мова.

Цікавою особливістю розподілу ϵ'_{rr} в межах дослідженої області (див. рис.3.15) є нахил ізоліній даної величини під відмінним від $\frac{\pi}{2}$ кутом щодо осі кристала (осі Z). Такий нахил ізоліній ϵ'_{rr} , скоріше за все, визначається орієнтацією фронту кристалізації відносно напрямку сили тяжіння і відповідно зростання (осі Z). Справді, в вирощених з розплаву кристалах CdZnTe форма фронту кристалізації визначає не тільки форму поверхні постійного складу [154], але й форму домішкових смуг [90]. Основною причиною нахилу фронту кристалізації по відношенню до поверхні розплаву є порушення симетрії теплового поля в області кристалізації [90].

Добре відомо, що зростання кристалів з розплаву відбувається в теплових умовах, які змінюються. Внаслідок цього, а також відмінності від одиниці коефіцієнта сегрегації не тільки Zn, але й більшості залишкових домішок [138] склад зростаючого кристала теж змінюється. В результаті змінюється концентрація власних дефектів, що чинять визначальний вплив на його діелектричні властивості. Це припущення підтверджується відмінностями виду температурних залежностей ϵ' і особливо ϵ'' для областей з початкової і кінцевої частин кристала (див. рис. 3.16).

Звертає на себе увагу той факт, що максимум залежності $\varepsilon''(T)$ спостерігається при тій температурі, за якої абсолютне значення $\frac{\partial \varepsilon'}{\partial T}$ досягає найбільшої величини. Встановлено тенденцію до зростання T_{max} при переході до зразків, розташованих далі від початку кристала (рис. 3.17).

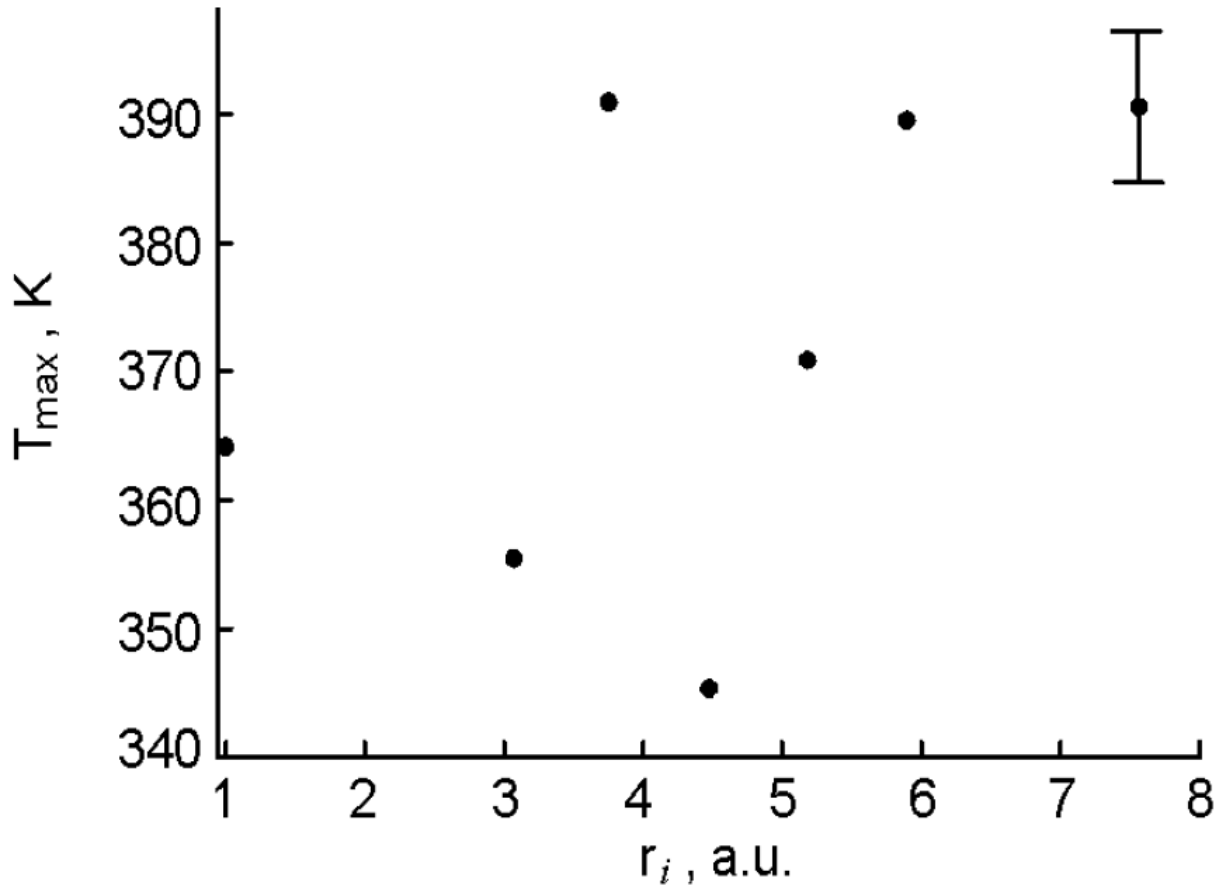
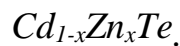


Рис. 3.17 – Величина температури, що відповідає максимуму температурної залежності ε'' , як функція відстані до початку кристалічного злитку



Про спостереження на кристалах CdZnTe максимуму залежності $\varepsilon''(T)$ в області найбільш швидкого збільшення ε' повідомлялося в роботі [90]. Цю особливість діелектричних властивостей було пояснено наявністю потенційного рельєфу, що виник в напівізолюючому кристалі внаслідок неоднорідного розподілу заряджених точкових дефектів (домішок).

Причому у випадку, коли протягом половини періоду електричного поля носії заряду долають лише один потенційний бар'єр висотою U , для кругової частоти поля ω і T_{max} є справедливим співвідношення [131]

$$\omega^{-1} = \tau_o \exp(U / kT_{max}), \quad (3.12)$$

у якому τ_o – час релаксації, k – стала Больцмана. Цілком можливо, що із зазначених вище причин потенційний рельєф має свої особливості в різних частинах кристала. Це знаходить своє відображення в відзначеній тенденції до зміни положення максимуму залежності $\varepsilon''(T)$ при переході до зразка з іншої частини кристала.

Додаткова інформація про зміну складу кристалів в напрямку росту міститься в зображеннях їхніх ділянок, отриманих у ІЧ випромінюванні, яке проходить крізь кристал (рис. 3.18). Хоча такі зображення можна спостерігати в різних областях кристала, для кінцевої частини характерні крупніші включення, що сформували ниткоподібні структури. Подібні структури можуть виникати в твердих розчинах різного складу. Так, в роботі [155] повідомлялося про спостереження «систем упорядкованих ниток» в кристалах $(Pb_{0,78}Sn_{0,22})_{1-x}In_xTe$.

Як показали виконані нами дослідження, зазначені включення сильно збагачені (до 100 ат.%) Те. Отже наявність таких включень дає підстави вважати кристали гетерогенними системами. Зауважимо в зв'язку з цим, що наявність включень Те характерна не лише для кристалів CdZnTe [156], а й для близьких до них за властивостями CdTe [157, 158]. У процесі росту

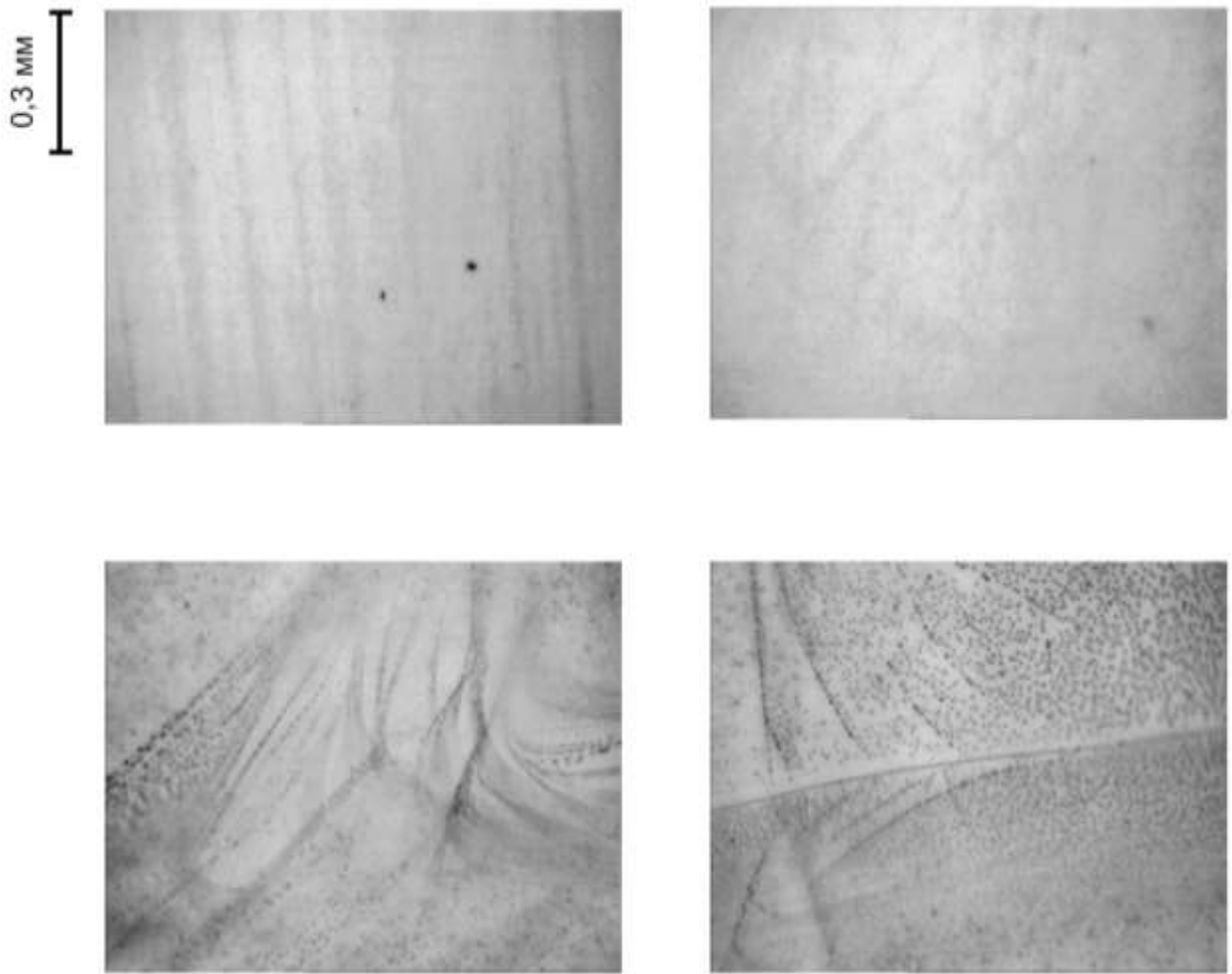


Рис. 3.18 – Типові зображення початкової (вгорі) і кінцевої (внизу) частин кристала CdZnTe у проходячому ІЧ випромінюванні.

кристалу відбувається збіднення розплаву атомами Cd [159] і Zn [138]. Внаслідок цього, вочевидь, виникають все більш сприятливі умови для утворення таких включень. Тому зразки з кінцевої частини кристала відрізняються більшою концентрацією й характерним розміром включень, ніж з початкової. Важливо, що в зразках з кінцевої частини кристала такі включення утворюють впорядковані ланцюжкові структури.

Збагачені телуrom включення були також виявлені і в кристалах твердого розчину $\text{Cd}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{Te}$ [160]. Це, на наш погляд, підтверджує наведене припущення про ключову роль збіднення розплаву атомами Cd для виникнення включень. У разі кристалів $\text{Cd}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{Te}$ характерний розмір

включень зростає зі зміщенням до кінцевої частини кристала, проте утворені ними структури спостерігаються тільки в області двовірних дефектів типу двійників.

Використання описаної в розділі 2 системи з нерухомого плаского і рухомого циліндричного електродів дозволяє дослідити вплив впорядкованих ланцюжкових структур на електричні властивості кристалів $\text{Cd}_{0,9}\text{Zn}_{0,1}\text{Te}$. Зауважимо в зв'язку з цим, що питома електропровідність включень суттєво перевищує ту ж величину для матриці кристала через значно меншу ширину забороненої зони – 0,335 eВ у Te [161] і 1,57eВ у $\text{Cd}_{0,9}\text{Zn}_{0,1}\text{Te}$ [162]. Тому утворені включеннями ланцюжки можуть виконувати роль каналів (концентраторів) струму. Однак це можливо лише за умови, що одне з закінчень ланцюжка знаходиться досить близько до контакту циліндричного електроду з поверхнею зразка, а інше – до протилежної поверхні зразка, що контактує з пласким електродом. При коченні по зразку циліндричного електроду послідовно виникає електричний контакт електрода з різними ланцюжками даного типу. Внаслідок цього спостерігаються різкі зміни вимірюваних ефективних значень комплексної діелектричної проникності в залежності від переміщення осі циліндричного електрода (див. рис. 3.19).

Таким чином, для вирощених з розплаву кристалів $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ характерна значна неоднорідність діелектричних властивостей [163]. Вейвлет – аналіз змін дійсної та уявної частин комплексної діелектричної проникності ε^* дозволив виділити закономірну складову зазначених змін. Для досліджуваного регіону різниця між максимальним і мінімальним значеннями діелектричних параметрів одного типу сягала 3 разів. Встановлено, що електрична поляризація кристалів $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ має релаксаційний характер. На поляризацію кристалів $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ суттєво впливає не лише склад, а і точкові дефекти, які неоднорідно розподілені в об'ємі злитка.

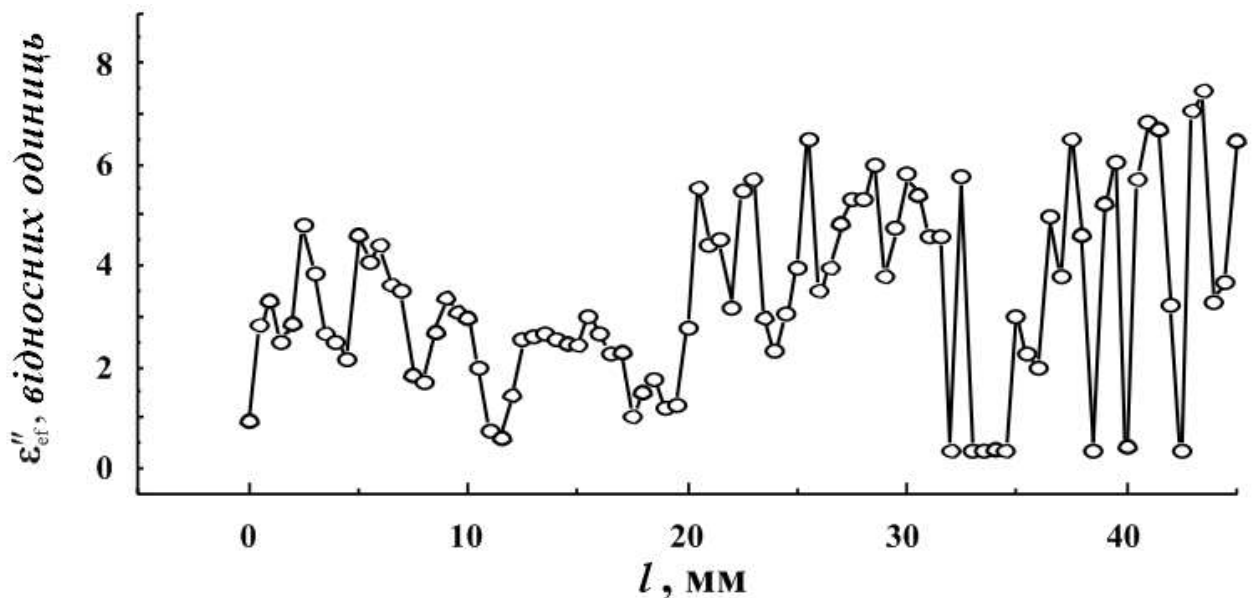


Рис. 3.19 – Радіальний розподіл ефективного значення уявної частини діелектричної проникності, характерне для зразків з кінцевої частини кристала.

3.2.2.1 Закономірні зміни складу в кристалічному злитку. Вище в пункті 3.2.2 було описано результати досліджень, що підтверджують наявність закономірних змін комплексної діелектричної проникності в межах злитку $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$, вирощеного з розплаву. Як вже зазначалося раніше, такі закономірні зміни комплексної діелектричної проникності повинні бути тісно пов'язаними з відповідними змінами складу в злитку $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$, які спричинені суттєво нерівноважними умовами зростання. Крім того, істотною особливістю твердих розчинів напівпровідників як термодинамічних систем є нерівноважний характер їхнього стану, внаслідок чого в таких системах можлива самоорганізація, яка, ймовірно, охоплює і склад. Це має відбиватись у впорядкованості просторових змін вмісту компонентів твердого розчину. Дослідження впорядкованості просторових змін вмісту компонентів твердого розчину $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ ($x=0,10 - 0,20$) проводилось з використанням методів спектрального та кореляційного аналізу.

Досліджувались кристали $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ ($x=0,10 - 0,20$), що були вирощені з розплаву під високим тиском аргону. Зразки для досліджень було отримано з

пластини, яку вирізали з кристалічної булі $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ вздовж осі росту. Зразки мали форму прямокутного паралелепіпеда з розмірами 8 x 8 x 6 мм, а їх площини були орієнтовані паралельно та перпендикулярно до осі росту злитку $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$. Їхній склад визначали методом енергодисперсійного аналізу за допомогою растрового електронного мікроскопа РЕМ-106. Впливу електронного пучка піддавалася область зразка круглої форми діаметром 1 мкм. Електронний пучок переміщався вздовж лінії з кроком, який також становив 1 мкм. Дана лінія вибиралася попередньо згідно умови відсутності вздовж неї видимих дефектів в полі зору електронного мікроскопа. Кількість кроків становила 50 і це обмежувалося технічними можливостями експерименту.

Обсяг вибірки для спектрального і кореляційного аналізу розраховується як $N=2^k$, де k – натуральне число. Чим більше число k , тим більш точними є результати спектрального і кореляційного аналізу даних. Тож отриманого об'єму вибірки було недостатньо для проведення точного аналізу складу кристалів твердого розчину $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ зазначеними методами. Тому вихідні обсяги вибірок кожного з компонентів твердого розчину були збільшені методом інтерполяції. При цьому використовувалась інтерполяція кубічними сплайнами.

Сплайн-інтерполяція даних полягла в наступному. Інтервал даних для інтерполяції розбивається на невеликі ділянки, кожній з яких відповідає функція, що задається поліномом третього ступеня. Коефіцієнти полінома підбираються таким чином, щоб виконувались вимоги безперервності функції та її проходження через вузлові точки, які було отримано в експерименті. Крім того, забезпечувались і додаткові вимоги: лінійність функції між вузлами, безперервність її вищих похідних у вузлових точках. Максимальне значення похибки інтерполяції таким сплайном спостерігається в області граничних вузлових точок набору даних, а у внутрішніх вузлах точність інтерполяції є найвищою. Інтерполяція проводилася за допомогою вбудованої функції середовища Fortran – CSVAL. З метою надання

інтерпольованим даним циклічної форми замість 51 значення вмісту кожного елемента використовували 52 значення, прийнявши останнє значення рівним першому. На рис. 3.20 представлені результати інтерполяції координатної залежності вмісту Cd для однієї з областей кристалічної пластини $Cd_{1-x}Zn_xTe$.

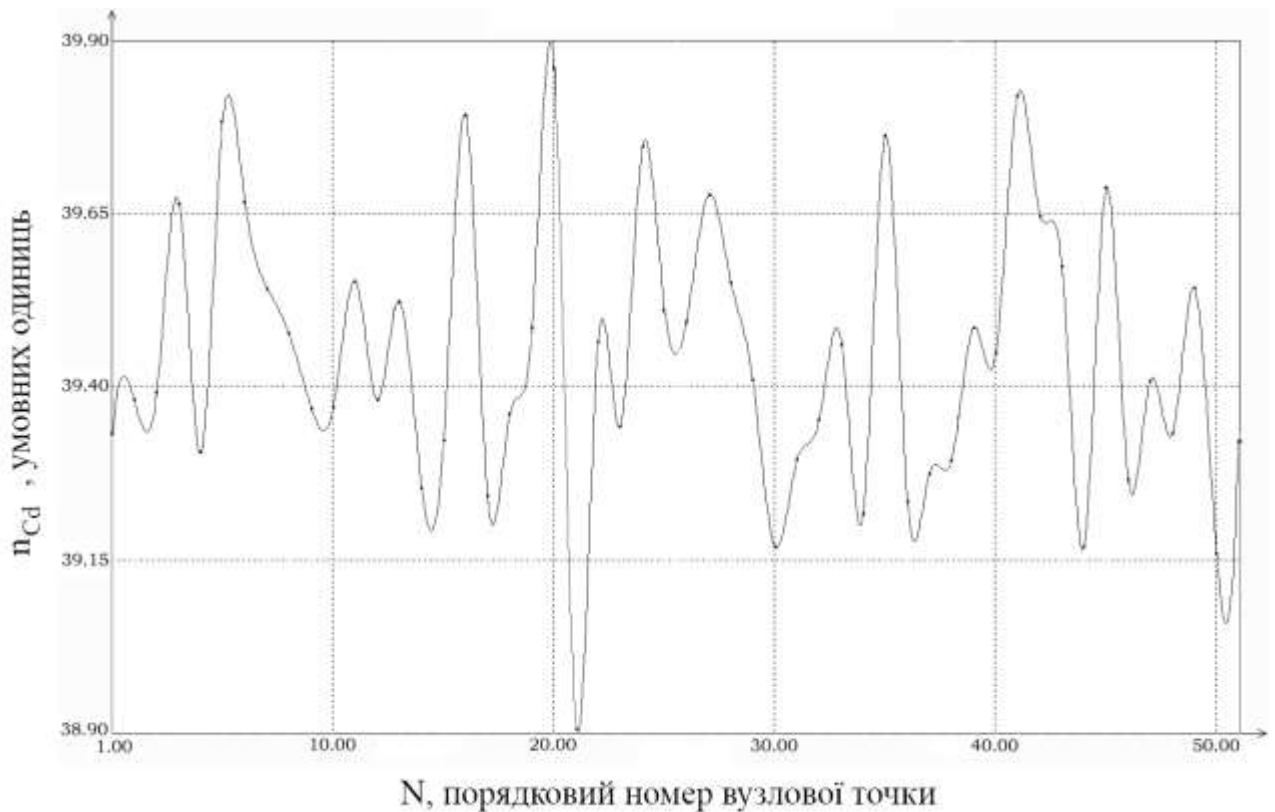


Рис. 3.20 – Координатна залежність вмісту Cd однієї з областей кристалічної пластини $Cd_{1-x}Zn_xTe$.

За допомогою спектрального аналізу координатних залежностей вмісту компонент твердого розчину $Cd_{1-x}Zn_xTe$ (таких як на рис. 3.20) можна виділити спектри, які свідчать щодо закономірності просторових змін вмісту досліджуваних компонент і відфільтрувати спектри випадкових флуктуацій даного параметру. Для спектрального аналізу широкого класу процесів, що протікають у часі, зазвичай використовують швидке перетворення Фур'є. В наших дослідженнях кожній точці досліджуваної кристалічної пластини

$\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ відповідає цілком визначений час кристалізації з розплаву, причому час кристалізації змінюється безперервно від початку злитка до його кінця вздовж осі росту. Тож це свідчить щодо коректності застосування швидкого перетворення Фур'є до координатних залежностей вмісту компонент твердого розчину $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$. В результаті застосування швидкого перетворення Фур'є отримують масив відліків, що формують спектр з постійним кроком за частотою Δf , яка однозначно пов'язана з часом спостереження за процесом T (а відповідно і координатою точки на кристалічній пластині) співвідношенням $\Delta f = T^{-1}$.

В результаті застосування швидкого перетворення Фур'є до координатних залежностей вмісту компонент твердого розчину $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ для однієї ділянки досліджуваної пластини було отримано комплексні спектри (рис. 3.21, 3.22, 3.23). Як видно з рис. 3.21, найбільші амплітуди

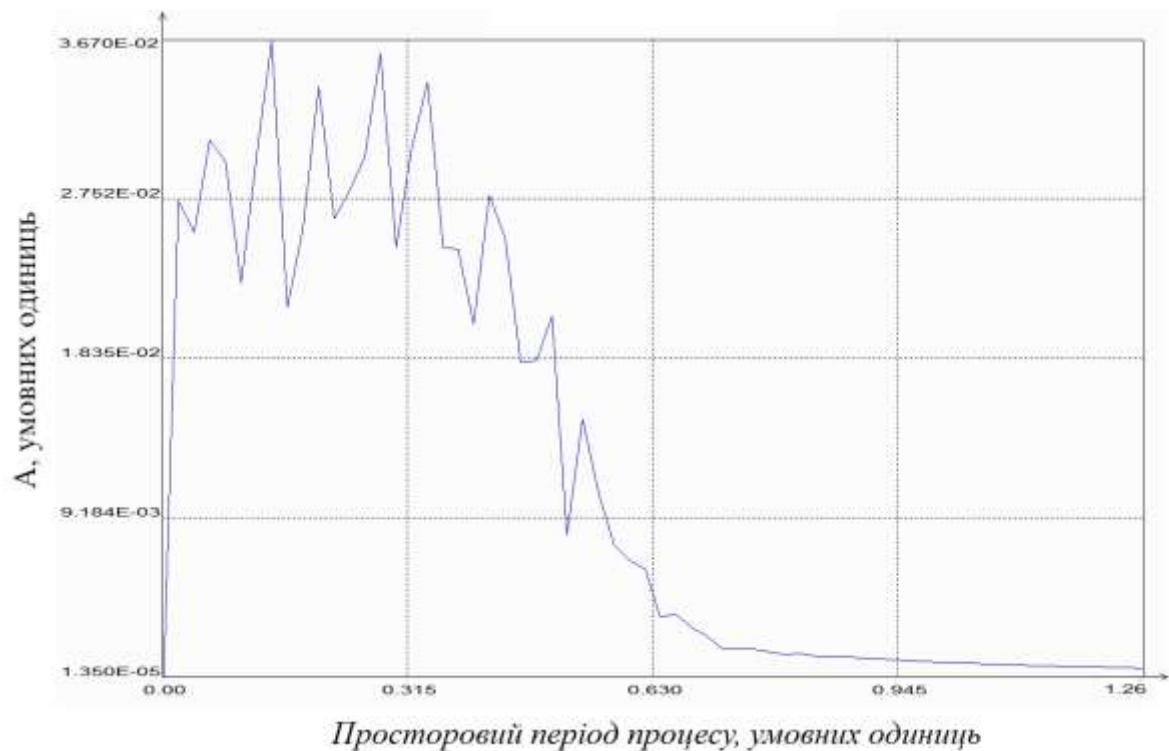


Рис. 3.21 – Загальний амплітудний спектр Фур'є координатної залежності вмісту Cd у пластині $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$.

спектру Фур'є для координатної залежності вмісту Cd відповідають чотирьом просторовим періодам. Рис. 3.22 також свідчить щодо наявності чотирьох просторових періодів загального спектру Фур'є для координатної залежності вмісту Te, які відповідають його найбільшим амплітудам. Подібні

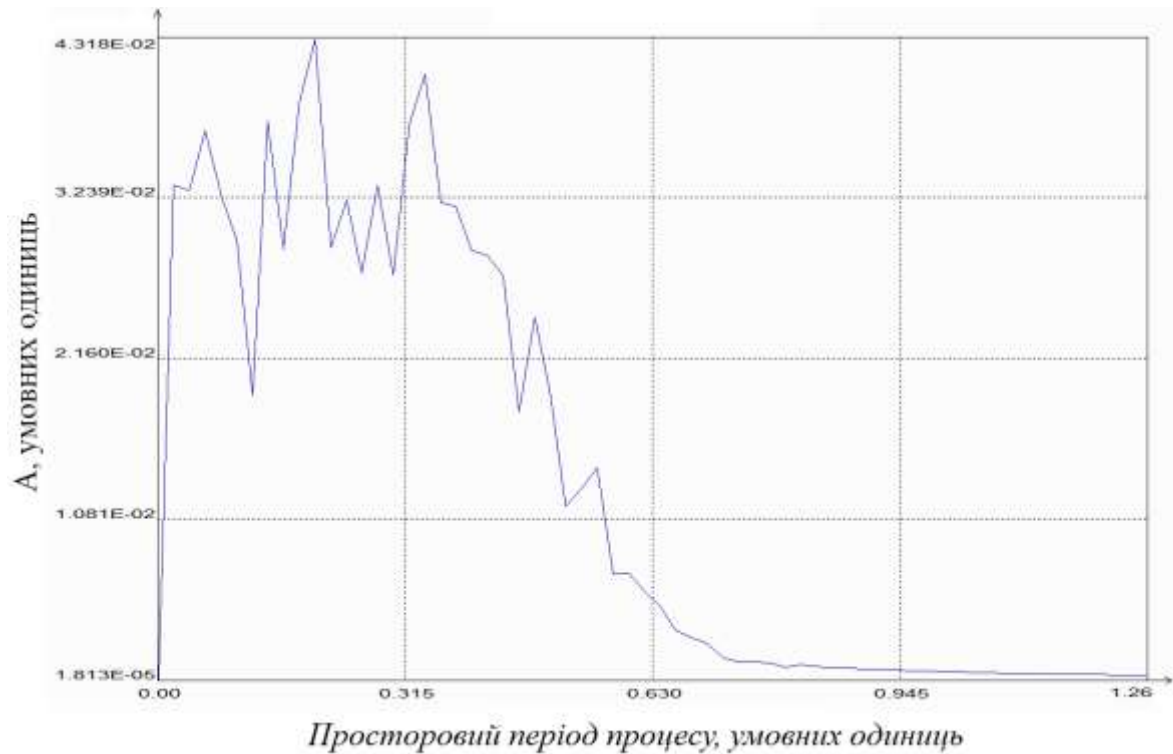


Рис. 3.22 – Загальний амплітудний спектр Фур'є координатної залежності вмісту Te у пластині $Cd_{1-x}Zn_xTe$.

висновки можна зробити і щодо даних, які надано на рис. 3.23 для Фур'є спектру координатної залежності вмісту Zn.

З отриманих даних (див. рис. 3.21 – 3.23) були визначені просторові періоди тих складових спектру, яким відповідають найбільші амплітуди (табл. 3.3). Саме такі процеси є найбільш значущими у координатному розподілі вмісту компонент досліджуваної кристалічної пластини $Cd_{1-x}Zn_xTe$. З отриманих даних можна зробити висновок щодо наявності кількох просторових коливань складу кристалічної пластини $Cd_{1-x}Zn_xTe$. Помітно, що

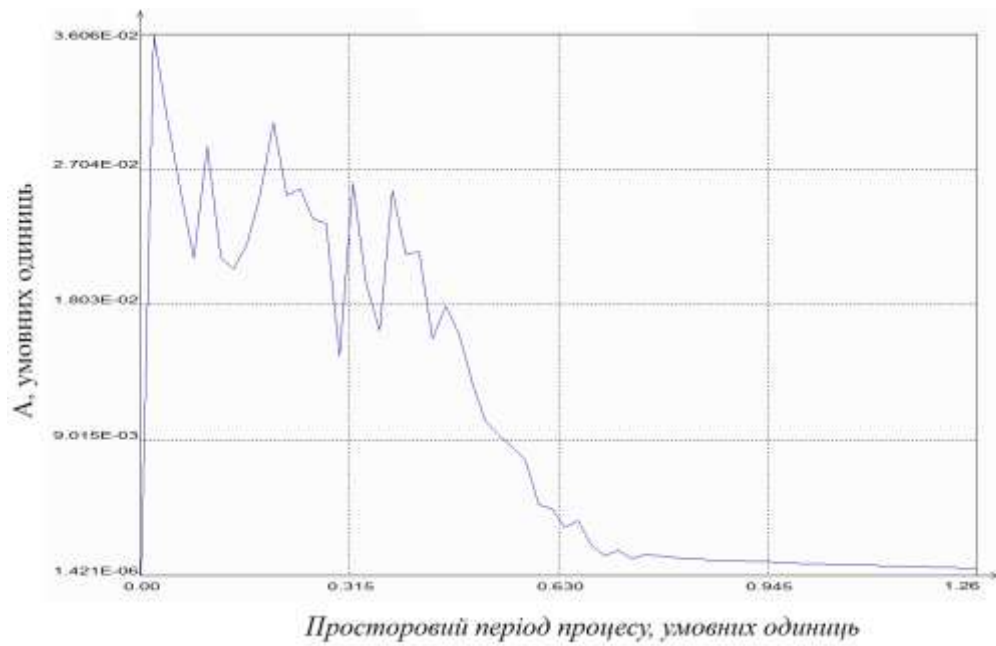


Рис. 3.23 – Загальний амплітудний спектр Фур'є координатної залежності вмісту Zn у пластині $Cd_{1-x}Zn_xTe$.

Таблиця 3.3

Найбільші амплітуди і відповідні просторові періоди процесів загальних Фур'є спектрів координатних залежностей вмісту компонент пластини $Cd_{1-x}Zn_xTe$

Cd		Te		Zn	
Просторовий період, умовних одиниць	Амплітуда, умовних одиниць	Просторовий період, умовних одиниць	Амплітуда, умовних одиниць	Просторовий період, умовних одиниць	Амплітуда, умовних одиниць
7,14286	$3,669542 \cdot 10^{-2}$	16,6667	$3,701092 \cdot 10^{-2}$	50	$3,605607 \cdot 10^{-2}$
5	$3,412653 \cdot 10^{-2}$	7,14286	$3,764731 \cdot 10^{-2}$	10	$2,865239 \cdot 10^{-2}$
3,57143	$3,603079 \cdot 10^{-2}$	5	$4,318243 \cdot 10^{-2}$	5	$3,026815 \cdot 10^{-2}$
2,94118	$3,435505 \cdot 10^{-2}$	2,94117	$4,077811 \cdot 10^{-2}$	3.125	$2,617191 \cdot 10^{-2}$

деякі просторові коливання вмісту компонент (просторові періоди ~ 3 , ~ 5 та, можливо, $\sim 7 - 10$ умовних одиниць) спостерігаються для всіх компонент

складу кристала $Cd_{1-x}Zn_xTe$, а інші – характерні лише для одної з компонент (наприклад, просторові періоди ~ 16 та ~ 50 умовних одиниць).

Автокореляційний аналіз також дозволяє виявляти періодичність досліджуваних процесів, тож за його допомогою можна отримати додаткові підтвердження наявності закономірних просторових змін складу кристалів $Cd_{1-x}Zn_xTe$ вирощених з розплаву. Автокореляційна функція $R_x(\tau)$ характеризує залежність процесу в даний момент часу від його значень в попередні моменти часу. Ця функція $R_x(t)$ завжди є дійсною та парною функцією часу з максимумом у точці $t = 0$, в якій вона дорівнює дисперсії процесу $R_x(0) = \sigma_x^2$. Щоб побудувати автокореляційну функцію за спектрами Фур'є координатних залежностей вмісту компонент кристалічної пластини $Cd_{1-x}Zn_xTe$ було знайдено добуток комплексного спектру Фур'є та комплексно пов'язаного з ним спектра для кожної з компонент твердого

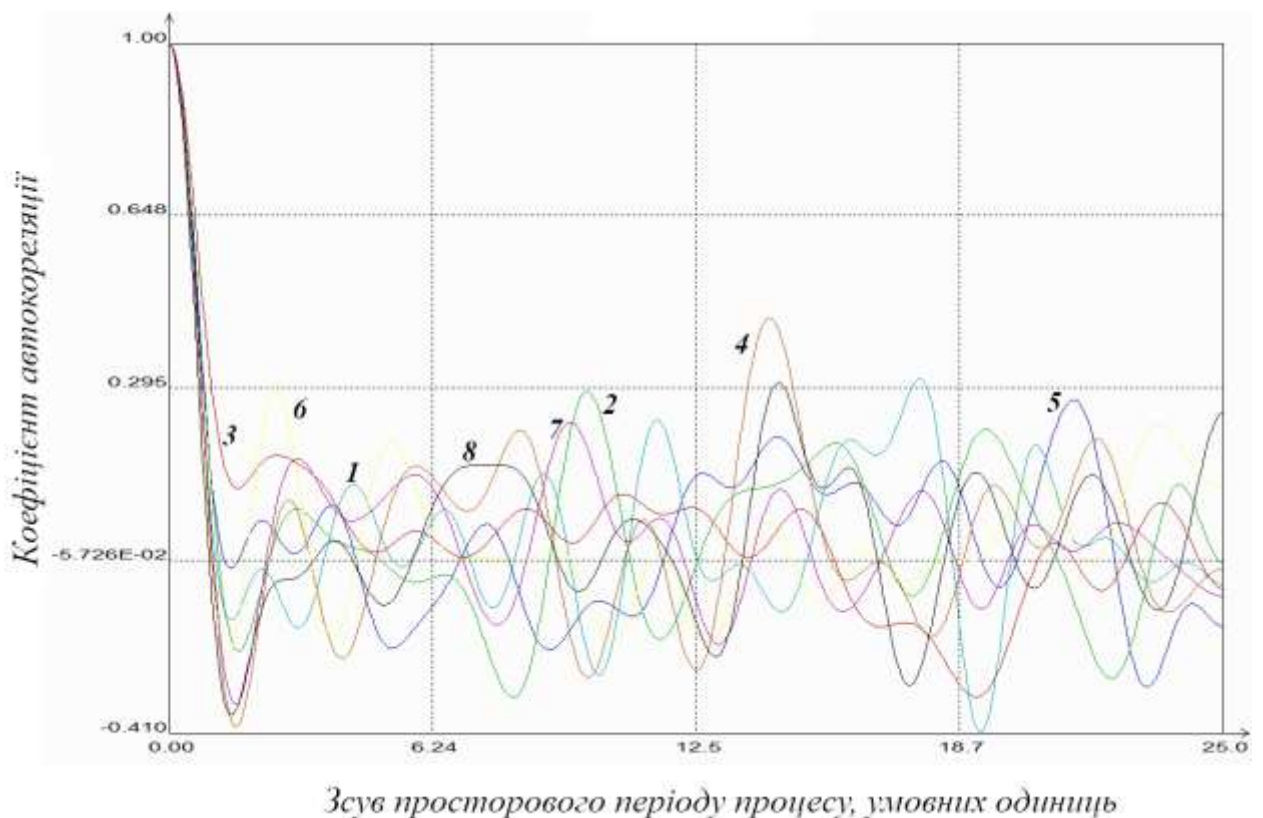


Рис. 3.24 – Автокореляційна функція побудована на основі координатної залежності вмісту Cd у пластині $Cd_{1-x}Zn_xTe$.

розчину. Далі за допомогою зворотного перетворення Фур'є було знайдено відповідні автокореляційні функції, які піддавались нормуванню згідно співвідношення $r_x(t)=R_x(t)/\sigma_x^2$. На рис. 3.24 наведено автокореляційну функцію, побудовану на основі спектра Фур'є координатної залежності вмісту Cd низки зразків з кристалічної пластини $Cd_{1-x}Zn_xTe$. Цифрами біля кривих на рис. 3.24 позначено номери зразків. Видно, що автокореляційна функція кожного зразка $Cd_{1-x}Zn_xTe$ містить низку екстремумів, положення яких на осі абсцис є близькими, що свідчить щодо наявності одних і тих самих періодичних процесів зміни вмісту Cd в різних досліджених зразках. Для більш детального аналізу отриманих даних розглянемо значення коефіцієнтів кореляції для екстремумів автокореляційної функції декількох пар зразків. В таблицях 3.4 та 3.5 наведено чисельні дані екстремумів автокореляційної функції побудованої на основі координатної залежності вмісту Cd для зразків $Cd_{1-x}Zn_xTe$ №6 та №7, відповідно.

Таблиця 3.4

Параметри екстремумів автокореляційної функції побудованої на основі координатної залежності вмісту Cd для зразка $Cd_{1-x}Zn_xTe$ №6

Зсув просторового періоду процесу, умовних одиниць	Тип екстремуму	Коефіцієнт автокореляції
1.368524	min	-0.260525
2.541545	max	0.290287
3.861193	min	-0.212505
5.278593	max	0.185347
6.940372	min	-0.051228
7.380254	max	-0.048629
8.211144	min	-0.062774
9.139785	max	-0.026780
10.45943	min	-0.221572
11.63245	max	-0.042718
12.80547	min	-0.225032
14.17400	max	0.021379

З цих таблиць видно, що найбільший за модулем коефіцієнт автокореляції для зразків №6 і №7 відповідає близьким значенням просторового періоду процесу, а саме: ~1,5 умовних одиниць, ~3 умовні одиниці, ~5-6 умовних одиниць, ~10 умовних одиниць, ~13 умовних одиниць. Тож це дає підстави вважати, що просторові коливання вмісту Cd в кристалічній пластині $Cd_{1-x}Zn_xTe$ з вказаними просторовими періодами процесу є превалюючими.

Таблиця 3.5

Параметри екстремумів автокореляційної функції побудованої на основі координатної залежності вмісту Cd для зразка $Cd_{1-x}Zn_xTe$ №7

Зсув просторового періоду процесу, умовних одиниць	Тип екстремуму	Коефіцієнт автокореляції
1.564027	min	-0.351458
3.030303	max	0.151946
4.301075	min	0.024787
5.816227	max	0.118079
7.771261	min	-0.189032
9.530792	max	0.226173
10.89932	min	-0.018834
11.63245	max	0.029447
13.04985	min	-0.228087
14.51613	max	0.088447

В таблицях 3.6 та 3.7 наведено чисельні дані екстремумів автокореляційної функції побудованої на основі координатної залежності вмісту Te для зразків $Cd_{1-x}Zn_xTe$ №2 та №7, відповідно. З даних таблиць видно, що для зразків, які розташовані максимально далеко один від одного на досліджуваній кристалічній пластині (№2 і №7 розташовані на її протилежних крайніх частинах) просторовий період коливань вмісту Te для екстремумів з найбільшим за модулем значенням коефіцієнта автокореляції

дещо зміщується від початку до кінця злитку $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$.

Таблиця 3.6

Параметри екстремумів автокореляційної функції побудованої на основі координатної залежності вмісту Te для зразка $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ №2

Зсув просторового періоду процесу, умовних одиниць	Тип екстремуму	Коефіцієнт автокореляції
1.4174	min	-0.262529
2.639296	max	0.160339
3.763441	min	-0.022593
4.643207	max	0.063656
5.816227	min	-0.099004
6.549365	max	-0.042485
7.771261	min	-0.280604
9.384165	max	0.075795
10.16618	min	0.043411
11.29032	max	0.118972
12.85435	min	-0.072525
14.95601	max	0.173625

Таблиця 3.7

Параметри екстремумів автокореляційної функції побудованої на основі координатної залежності вмісту Te для зразка $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ №7

Зсув просторового періоду процесу, умовних одиниць	Тип екстремуму	Коефіцієнт автокореляції
2.052786	min	-0.234102
5.816227	max	0.194481
8.602151	min	-0.237476
10.89932	max	0.281716
13.83187	min	-0.245469
16.95992	max	0.219093
19.25709	min	-0.342247
21.74976	max	0.315852
24.87781	min	-0.336977

Так, просторовий період процесу коливань вмісту Te зразка №2 для найбільших за модулем значень коефіцієнту автокореляції має величину 1,4174, 2,639296, 5,816227, 7,771261, 11,29032, та 14,95601 умовних одиниць. В той же час просторовий період процесу коливань вмісту Te зразка №7 для найбільших за модулем значень коефіцієнту автокореляції має величину 2,052786, 5,816227, 8,602151, 10,89932, 13,83187, 16,95992, 19,25709, 21,74976, 24,87781. В цих рядах єдиним однаковим є значення просторового періоду процесу коливань вмісту Te 5,816227 умовних одиниць. Тож це дає підстави вважати, що просторові коливання вмісту Te в кристалічній пластині $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ з просторовим періодом процесу 5,816227 умовних одиниць є превалюючим і найбільш характерним.

В таблицях 3.8 та 3.9 наведено чисельні дані екстремумів

Таблиця 3.8

Параметри екстремумів автокореляційної функції побудованої на основі координатної залежності вмісту Zn для зразка $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ №3

Зсув просторового періоду процесу, умовних одиниць	Тип екстремуму	Коефіцієнт автокореляції
1.319648	min	0.13092
2.003910	max	0.254292
3.128055	min	-0.05173
4.301075	max	0.216218
5.327468	min	0.082644
6.353861	max	0.242265
7.575758	min	-0.104016
8.699903	max	0.213484
9.726295	min	-0.038843
10.60606	max	0.091318
11.68133	min	-0.126962
12.80547	max	0.069806

автокореляційної функції побудованої на основі координатної залежності вмісту Zn для зразків $Cd_{1-x}Zn_xTe$ №3 та №5, відповідно.

Таблиця 3.9

Параметри екстремумів автокореляційної функції побудованої на основі координатної залежності вмісту Zn для зразка $Cd_{1-x}Zn_xTe$ №5

Зсув просторового періоду процесу, умовних одиниць	Тип екстремуму	Коефіцієнт автокореляції
1.4174	min	-0.228934
2.541545	max	0.221162
3.861193	min	-0.224949
5.229717	max	0.227219
6.598241	min	-0.387714
7.722385	max	0.059899
8.846530	min	-0.349228
10.21505	max	0.228618
11.53470	min	-0.210408
12.85435	max	0.17613
14.27175	min	-0.239972
15.68915	max	0.261072
16.91105	min	-0.024945
18.13294	max	0.229644
19.45259	min	-0.07187
20.96774	max	0.191725

З таблиць видно, що просторовий період процесу коливань вмісту Zn зразка №3 для найбільших за модулем значень коефіцієнту автокореляції має величину 1,319648, 2,003910, 4,301075, 5,327468, 6,353861, 7,575758, 8,699903, 10,60606 та 11,68133 умовних одиниць. Натомість, просторовий період процесу коливань вмісту Zn зразка №5 для найбільших за модулем значень коефіцієнту автокореляції має величину 1,4174, 2,541545, 3,861193,

5,229717, 6,598241, 8,846530, 10,21505, 11,53470, 12,85435, 14,27175, 15,68915, 18,13294 та 20,96774 умовних одиниць. Тож це дає підстави вважати, що просторові коливання вмісту Zn в кристалічній пластині $Cd_{1-x}Zn_xTe$ з просторовими періодами процесу $\sim (1,3 - 1,4)$, $\sim 5,3$, $\sim 6,5$, $\sim (8,7 - 8,8)$ та $\sim (10 - 11)$ умовних одиниць є превалюючими.

Взаємкореляційний аналіз дозволяє виявити подібність двох рядів даних. За його допомогою проаналізуємо подібність просторового розподілу вмісту компонент кристаліної пластини $Cd_{1-x}Zn_xTe$. Методика побудови взаємкореляційної функції подібна до методики побудови автокореляційної функції: спочатку знаходиться добуток комплексного спектру Фур'є координатного розподілу однієї компоненти кристала $Cd_{1-x}Zn_xTe$ та комплексно пов'язаного спектру Фур'є координатного розподілу другої компоненти твердого розчину $Cd_{1-x}Zn_xTe$. Після цього за допомогою зворотнього перетворення Фур'є отримуємо взаємкореляційну функцію $R_{xy}(t)$. Нормування взаємкореляційної функції виконували згідно виразу $r_{xy}(\tau) = R_{xy}(\tau) / \sigma_x \cdot \sigma_y$, де σ_x і σ_y – середньоквадратичні відхилення процесів, що аналізуються. Для прикладу надамо дані, які було отримано при взаємкореляційному аналізі координатних розподілів вмісту Cd та Te досліджуваних кристалічних зразків $Cd_{1-x}Zn_xTe$ №2 та №7 (табл. 3.10). Як бачимо, просторовий період процесу коливань вмісту Cd та Te в кристалічній пластині $Cd_{1-x}Zn_xTe$, для якого значення взаємкореляційної функції за модулем є найбільшими, має близькі значення для зразків №2 та №7, а саме: ~ 0 , $\sim (1,5 - 1,8)$, $\sim (5,7 - 6,0)$, $\sim 8,0$ та $\sim 10,0$ умовних одиниць. Тож, саме ці просторові періоди коливань вмісту елементів Cd та Te є найбільш характерними для цих обох компонент. Подібні результати було отримано і при взаємкореляційному аналізі всіх інших пар компонент складу кристала $Cd_{1-x}Zn_xTe$. Окрема треба відмітити, що результати спектрального аналізу, автокореляційного та взаємкореляційного свідчать щодо одних і тих самих близьких за значенням просторових періодів коливань вмісту компонентів твердого розчину $Cd_{1-x}Zn_xTe$.

Параметри екстремумів взаємкореляційної функції побудованої на основі координатних залежностей вмісту Cd та Te для зразка $Cd_{1-x}Zn_xTe$ №2 та №7

Номер зразка	Зсув просторового періоду процесу, умовних одиниць	Тип екстремуму	Коефіцієнт взаємкореляції
2	0	min	-0.688183
	1.4174	max	0.183279
	2.541545	min	-0.036502
	3.567938	max	0.050388
	4.545455	min	-0.020169
	5.6696	max	0.084103
	6.549365	min	0.012023
	7.966765	max	0.328375
	9.921799	min	-0.195226
	12.26784	max	0.252254
7	13.97850	min	-0.186209
	0.097752	min	-0.591062
	1.759531	max	0.161579
	3.030303	min	-0.057995
	4.349951	max	0.177158
	5.962854	min	-0.33173
	8.162268	max	0.251275
10.36168	min	-0.3234905	

Тож можна зазначити, що результати кореляційного аналізу координатних залежностей вмісту компонент кристалічної пластини $Cd_{1-x}Zn_xTe$ добре узгоджуються з даними результатами.

Таким чином, спектральний та кореляційний аналіз підтверджують наявність закономірних просторових змін складу в дослідженій кристалічній пластині $Cd_{1-x}Zn_xTe$, які мають характерні значення просторових періодів коливань.

3.2.3 Вплив макронеоднорідностей складу в радіальному напрямі на електричні властивості кристалів та енергетичну роздільну здатність виготовлених з них детекторів гамма-випромінювання

Вище розглянуто мікронеоднорідності складу, а також зміни електричних властивостей кристалів CdZnTe в напрямку їх росту. Зміна складу в цьому напрямку, як зазначалось, визначається сегрегацією цинку та залишкових домішок. Разом з тим при кристалізації виникає дифузія компонентів твердого розчину, а також сегрегація домішок в радіальному напрямку кристала [164, 165]. Тому становить інтерес дослідити зв'язок макроскопічних змін складу й електричних властивостей в даному напрямку. Зважаючи на широке застосування кристалів CdZnTe в детекторах гамма-випромінювання важливо також дослідити можливий зв'язок комплексної діелектричної проникності з енергетичною роздільною здатністю детекторів випромінювання, виготовлених на основі тих же кристалів. Про ці дослідження й піде далі мова.

3.2.3.1. Макронеоднорідності складу і комплексна діелектрична проникність кристалів. Особливістю зразків, що застосовувалися в дослідженнях, є те, що їм надали форму прямокутного бруска ($40 \times 6 \times 6$ мм), більші грані якого зорієнтовано перпендикулярно та паралельно напрямку росту. Вміст компонентів твердого розчину Zn, Cd і Te вимірювали енергодисперсійним методом в межах прямокутних областей $1 \times 1,5$ мм², що межували одна з одною по більшій стороні. Вимірювання локальних значень дійсної й уявної частин комплексної діелектричної проникності виконували з кроком 0,5 мм, використовуючи вимірювальну комірку з рухомим електродом у формі циліндра та іншим електродом в формі пластини. Слід зауважити, що внаслідок наявності в об'ємі зразка включень іншої фази, що відзначалось вище (див. п. 3.2.2) виміряні значення обох частин ϵ^* є ефективними. Тому далі тексті позначення цих величин мають нижній індекс

«ef»). Для встановлення закономірних складових в залежностях $x_{Zn}(\ell)$, $x_{Cd}(\ell)$ і $x_{Te}(\ell)$, а також частин ε^* застосовували вейвлет-аналіз.

При виконанні цих досліджень метою статистичної обробки експериментальних даних за допомогою вейвлет-аналізу також є виключення з них флуктуацій складу, однією з причин яких є відзначені вище включення телуру. При обробці даних початкова залежність від координати вздовж обраного напрямку вмісту окремого компонента складу, наприклад, $x_{Zn}(\ell)$, представлялася у вигляді ряду $(x_{Zn})_n = x_{Zn}(nd)$, $n = 0, 1 \dots N-1$, ($N = 47$), $d = 1$ мм. Потім виконувалося пряме дискретне вейвлет-перетворення цієї залежності за формулою (2.1) та подальші обчислення, які описано в п 2.1.1. Результати також було одержано з використанням вейвлета Symlet як базисної функції вейвлет-перетворення.

Суттєвою особливістю отриманої після вейвлет-аналізу залежності $x_{Zn}(\ell)$ для зразків з початкової частини кристала (див. рис. 3.25 а) є наявність ознак осової симетрії. Причому положення відповідної осі близько до положення осі самого кристала. Така ж особливість характерна і для залежності $x_{Cd}(\ell)$ зразків зі вказаних частин кристалів (див. рис. 3.25 б). При порівнянні цих залежностей видно, що зміни вмісту Zn і Cd відбуваються таким чином, що максимуму однієї залежності відповідає мінімум іншої й навпаки. Ця закономірність в макроскопічній зміні складу може пояснюватись поєднанням при зростанні кристалів декількох факторів: зменшення вмісту цинку по мірі росту кристалу, збереженням в межах окремого зразка відношення концентрацій аніонів та катіонів $(x_{Zn} + x_{Cd}) / x_{Te}$ і

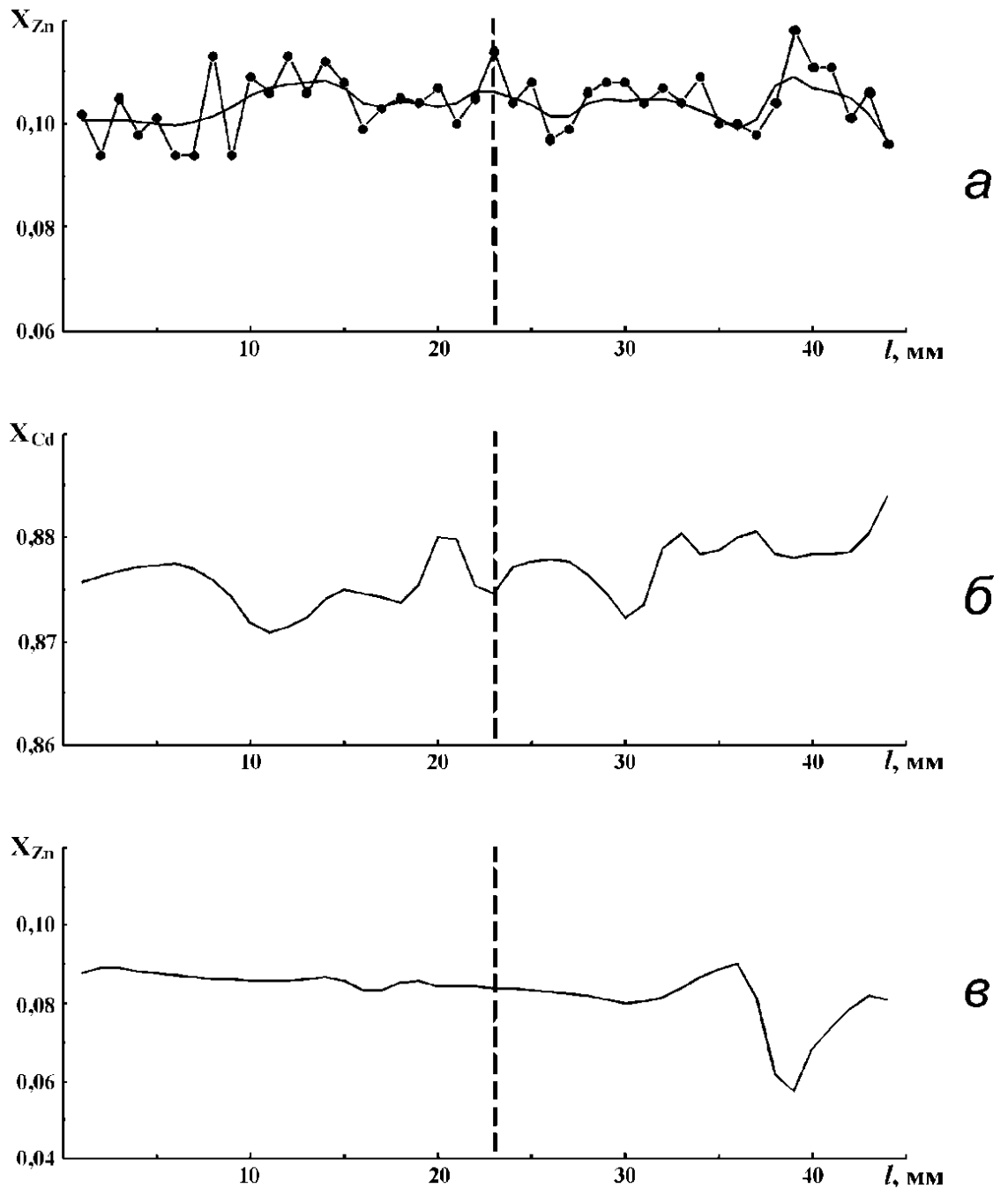


Рис. 3.25 – Залежності в радіальному напрямку вмісту (в ат.%) Zn (а і в), а також Cd (б), типові для зразків з початкової і кінцевої частин кристалів відповідно. Пунктирною лінією позначено вісь кристалу.

наявністю декількох ділянок опуклості (угнутості) фронту кристалізації, що має до того ж риси осьової симетрії. При цьому поверхня зразка, перпендикулярна напрямку росту кристала (по якій і виконувалось

вимірювання складу), одночасно є площиною перетину ізоконцентрат Zn , форма яких збігається з формою фронту кристалізації [154].

Переміщуючись уздовж зазначеної площини в бік опуклості фронту кристалізації (напрямок 1 на рис. 3.26), ми потрапляємо в область, що утворилася пізніше і тому збіднена цинком. Переміщення ж у бік угнутості розплаву в кристал (напрямок 2 на тому ж рисунку) навпаки призводить до потрапляння в область, збагачену цим компонентом. Таким чином, максимумам і мінімумам залежності $x_{Zn}(\ell)$ відповідають увігнуті та опуклі в розплав ділянки фронту кристалізації.

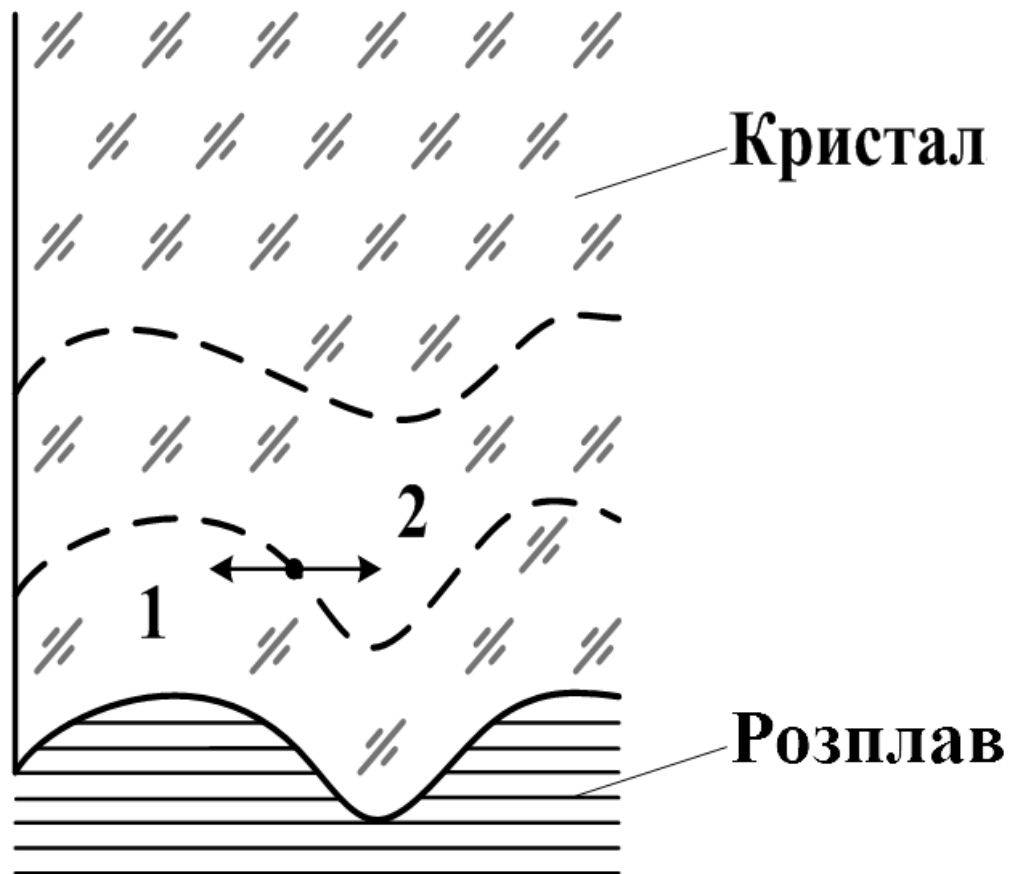


Рис. 3.26 – Схематичне зображення частини зростаючого кристала.

Пунктирними лініями вказано ізоконцентрати Zn .

Відмінною рисою залежності $x_{Zn}(\ell)$ для зразків з кінцевої частини кристалів є те, що властивість осьової симетрії в ній практично відсутня. Ця особливість складу, вочевидь, визначається згадуваним раніше збіднінням кристала атомами Cd і Zn в процесі росту.

З метою встановлення впливу описаних крупномасштабних змін складу на діелектричні властивості кристалів було виконано порівняльний аналіз залежностей в радіальному напрямку величин x_{Zn} , x_{Cd} і x_{Te} з одного боку і таких же залежностей для величин ε'_{ef} і ε''_{ef} з іншого. Попередньо останні залежності також було піддано статистичній обробці за допомогою вейвлет-аналізу, як це описано вище. При обробці переслідувалася та ж мета – виключити із залежності дрібномасштабні флуктуації різної природи.

Порівняльний аналіз зазначених залежностей ґрунтувався на визначенні інтервалу їхньої взаємної кореляції як міри взаємозв'язку [140]

$$\Delta\ell_R = \frac{1}{R_{\max}} \int_0^L |R(\delta)| d\delta,$$

де $L = Nd$, $R(\delta) = \frac{1}{L} \int_0^L x(\ell)y(\ell-\delta)d\ell$, $x(\ell)$ – координатна залежність вмісту одного з компонентів складу, тобто $x_{Zn}(\ell)$, $x_{Cd}(\ell)$ чи $x_{Te}(\ell)$, а $y(\ell)$ – така же залежність для ε'_{ef} чи ε''_{ef} . Отримані дані наведено в таблиці 3.11.

З таблиці видно, що в усіх досліджених частинах кристалу як дійсна, так і уявна частина ε^*_{ef} в більшій мірі корелює з вмістом Zn, ніж зі вмістом інших компонентів твердого розчину.

Виявлений зв'язок крупномасштабної неоднорідності складу з локальними значеннями обох частин ε^*_{ef} може пояснюватись кількома причинами, які не виключають одна іншу. Так, відомо [166], що вакансії Cd породжують електрично активні точкові дефекти в кристалах CdZnTe.

Інтервал взаємної кореляції (відн. од.) вмісту компонентів складу й ефективних значень дійсної та уявної частин діелектричної проникності для зразків з різних частин кристалічного злитка CdZnTe

Вміст компонентів	Частини діелектричної проникності			
	Початкова частина кристала		Кінцева частина кристала	
	ϵ'_{ef}	ϵ''_{ef}	ϵ'_{ef}	ϵ''_{ef}
x_{Zn}	67	63	140	97
x_{Cd}	56	56	38	34
x_{Te}	52	45	35	33

Природно, що такі дефекти суттєво впливають на діелектричні властивості цих кристалів. Тому просторові зміни величин ϵ'_{ef} і ϵ''_{ef} відображають збіднення областей кристала атомами Cd. У зв'язку з цим знову звернемо увагу на збагачення атомами Te кристала в цілому.

Вплив власних дефектів на електронні процеси в кристалах напівпровідників тісно пов'язаний з породженими дефектами локалізованими станами носіїв заряду. Такі стани можуть обумовлювати внесок в частини ϵ^* або внаслідок руху в змінному електричному полі носіїв, термічно активованих з цих станів [140], або через стрибки носіїв між станами, розташованими поблизу рівня Фермі [167]. Причому через неоднорідне розподілення по об'єму x_{Zn} і, відповідно, зміну ширини забороненої зони, стани однієї й тієї ж природи будуть розташовані в окремих областях кристала на різній відстані від рівня Фермі, що, вочевидь, і обумовлює відмінність їхнього вкладу в ϵ_{ef}^* у нашому випадку.

На підставі вищевикладеного можна дійти висновку, що вирощеним з розплаву кристалам CdZnTe притаманні закономірні зміни

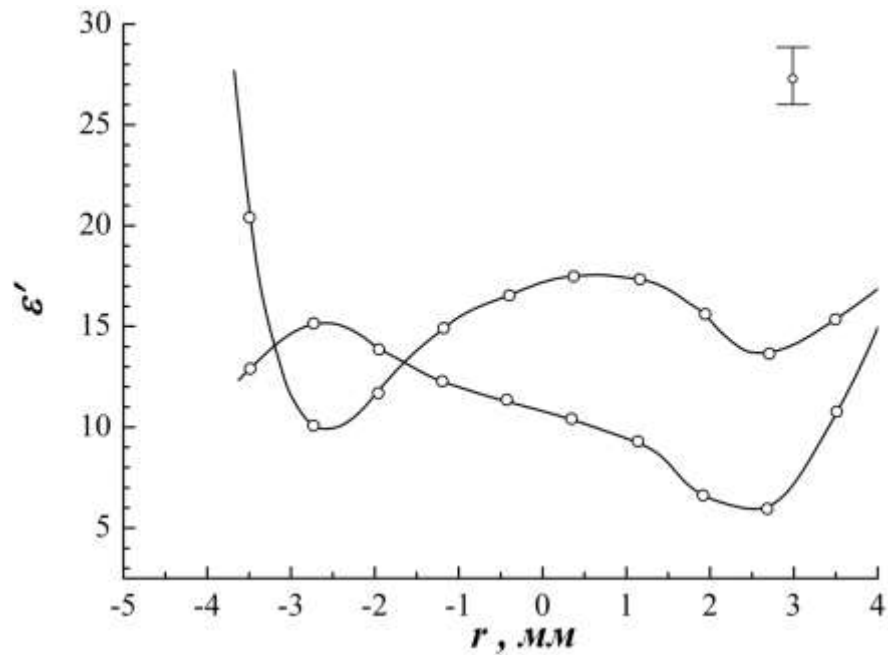
макронеоднорідностей складу в радіальних напрямках кристала. Такі зміни складу помітно впливають на комплексну діелектричну проникність кристалів в низькочастотній області. Закономірні зміни в просторі цієї величини, а також вмісту компонентів твердих розчинів типу CdZnTe можуть бути виявлені вейвлет – аналізом.

3.2.3.2. Зміна електричних і фотоелектричних властивостей в радіальному напрямку кристала. Кореляція частин комплексної діелектричної проникності з енергетичною роздільною здатністю детекторів гамма-випромінювання. Вище відзначалась зміна обох частин ε^* в радіальному напрямку кристалічного злитку, а також зв'язок цієї особливості діелектричних властивостей з точковими дефектами в кристалі. Загальновідомо, що такі дефекти впливають на технічні характеристики спектрометрів на основі кристалічних напівпровідників. Тому становило інтерес дослідити кореляцію енергетичної роздільної здатності детекторів (FWHM) гамма-випромінювання з ε' зразків, виготовлених з різних частин кристалічного злитку.

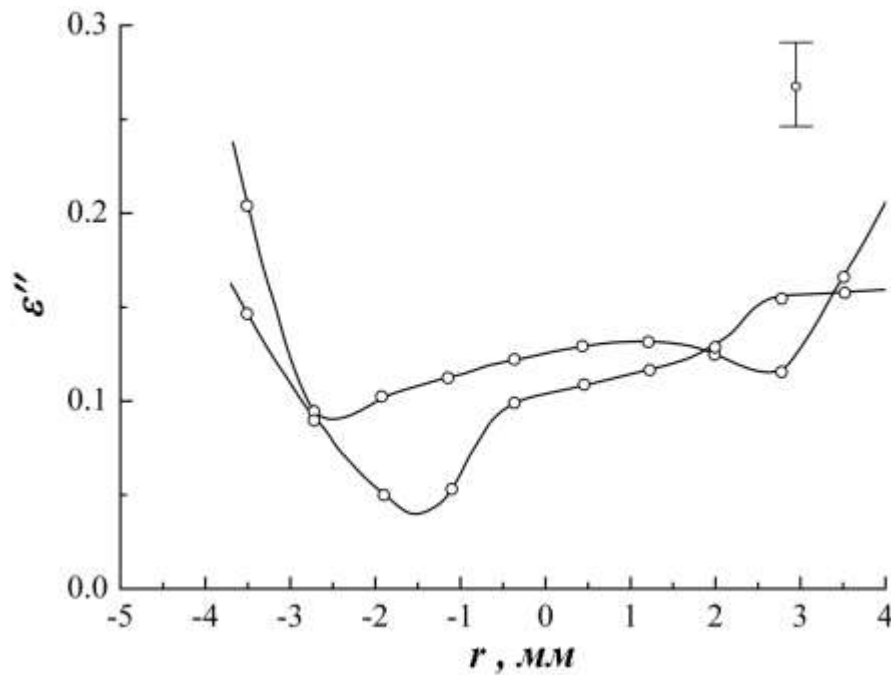
Дослідження виконували на зразках, виготовлених з однієї пластини. Зверталася увага на те, щоб зразки були по можливості вирощені в однакових умовах і мали практично однаковий склад. З огляду на сегрегацію Zn при кристалізації з розплаву [див. напр. 168, 169] цим вимогам найбільше задовольняють зразки, розташовані на однаковій відстані від початку кристала уздовж осі росту Z . З таких зразків і були виготовлені детектори гама-випромінювання, а потім виміряна їхня енергетична роздільна здатність.

На рис. 3.27 наведені радіальні розподіли величин ε' і ε'' , типові для досліджених зразків. Видно, що залежності $\varepsilon'(r)$ і $\varepsilon''(r)$ є індивідуальними для груп зразків з різними значеннями Z . Для зразків, розташованих далі від осі кристала ($r = 0$) характерні порівняно великі значення досліджених величин. При цьому тільки у зразків, виготовлених з найближчих до осі

частин кристала, при частоті поля 1 кГц значення ε' близьке до відомого з літературних джерел (10 – 10,5 [170]). Слід також зазначити, що у зразків, які



a



б

Рис. 3.27 – Радіальний розподіл дійсної (а) і уявної (б) частин діелектричної проникності кристалів. Різні криві відповідають різним групам кристалів по розташуванню вздовж осі росту.

мають значення ε' , вище зазначеного, ця величина зростає зі зменшенням частоти електричного поля (рис. 3.28). Як бачимо з рисунка, така ж зміна з частотою спостерігається і для уявної частини ε'' .

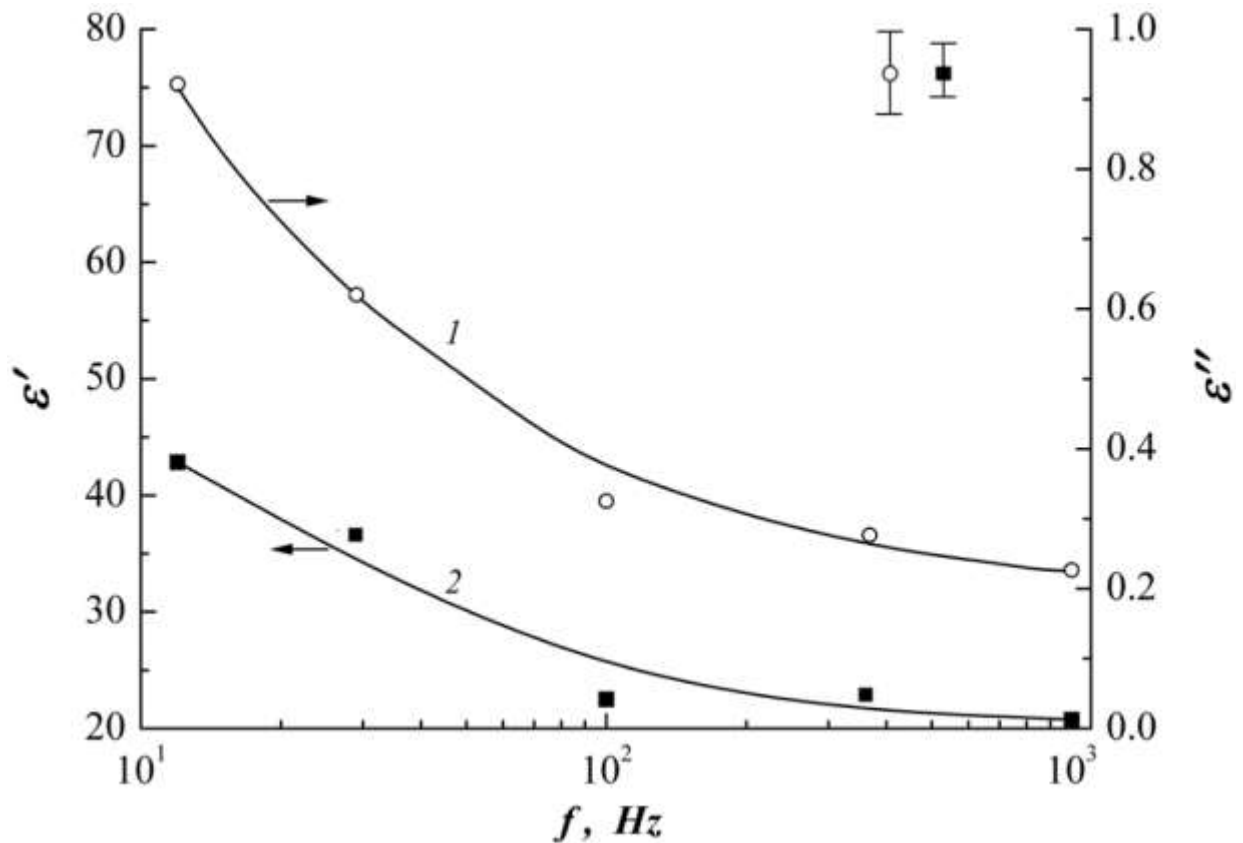
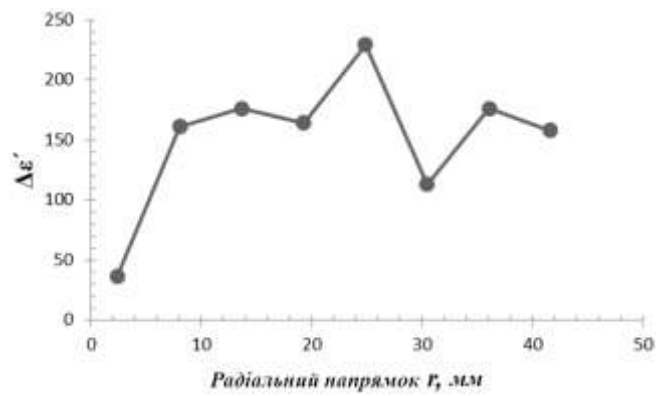
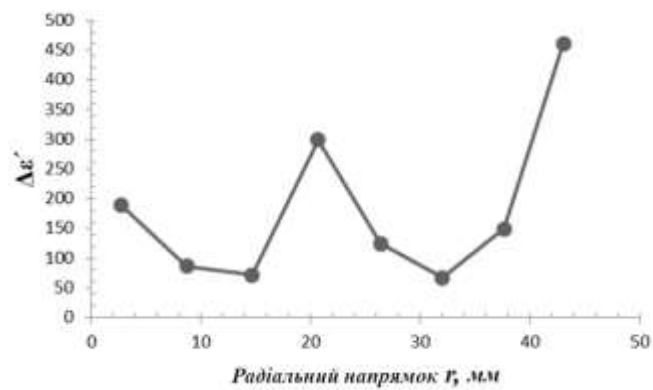


Рис. 3.28 – Частотні залежності уявної (1) і дійсної (2) частин діелектричної проникності кристалів.

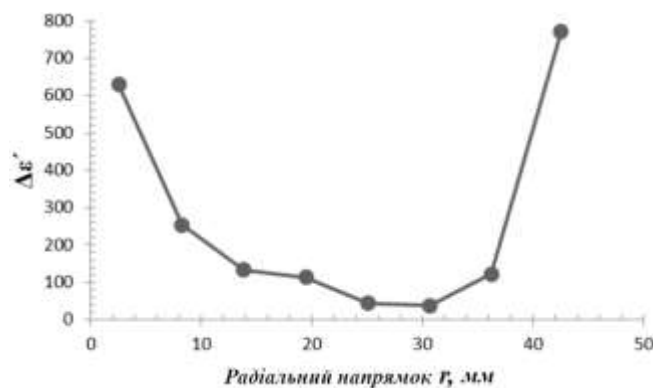
Додаткову інформацію про вплив точкових дефектів на фотоелектричні властивості кристалів містять радіальні залежності приросту дійсної частини діелектричної проникності ε' при дії на зразки (кристали) білого світла (рис. 3.29).



а



б



в

Рис. 3.29 – Радіальні залежності приросту під дією світла дійсної частини діелектричної проникності для початкової (а), центральної (б) і кінцевої (в) частин кристала. Інтенсивність світла становила 80 мВт/см^2 . Похибка вимірювання $< 0,1\%$.

Звернемо увагу на наступні особливості наведених залежностей $\Delta \epsilon'(r)$:

- залежності різноманітні, але при цьому спостерігається тенденція до збільшення усередненої по групі зразків фоточутливості зі зміщенням до кінцевої частини кристала;
- на зразках, виготовлених з початкової та центральної частин кристала, спостерігається значне збільшення фоточутливості якщо положення зразка наближається до осі кристала;
- спостерігається осьова симетрія залежностей, що природно пов'язати зі зміною складу кристалів в радіальному напрямку.

І, нарешті, зупинимось на експериментальних даних щодо кореляції залежності енергетичної роздільної здатності детекторів гамма-випромінювання з величиною ε' для зразків (рис. 3.30), з яких були

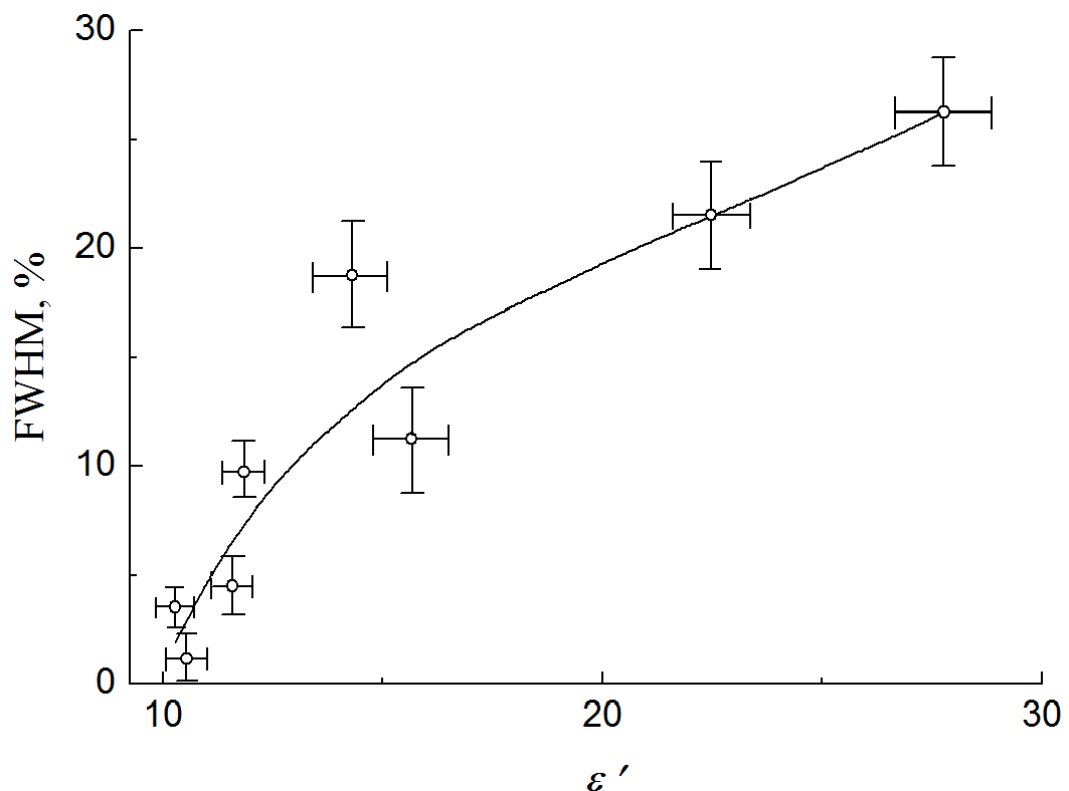


Рис. 3.30 – Залежність енергетичної роздільної здатності детекторів гамма-випромінювання від дійсної частини діелектричної проникності кристалів.

виготовлені детектори. Діелектрична проникність вимірювалась при частоті 1 кГц. Важливо, що зразки було виготовлено з областей, що знаходяться на однаковій відстані від початку кристала по осі Z .

Як видно з рисунку, зразкам з більшим значенням ε' відповідають детектори з гіршою енергетичною роздільною здатністю. Такий самий кореляційний зв'язок є характерним для енергетичної роздільної здатності й величини ε'' досліджених детекторів і зразків.

Вочевидь, описані особливості електричних властивостей визначаються не складом, а власними дефектами структури кристалів. Причому ці дефекти є поодинокими вакансіями кадмію V_{Cd} і комплексами, утвореними з їхньою участю. Суттєво, що внаслідок збідніння кристалічної ґратки атомами Cd утворюються не тільки вакансії V_{Cd} , а й атоми телуру Te_i [151], а також антиструктурні дефекти Te_{Cd} [151]. Зазначені дефекти та створені ними комплекси є електрично активними і відіграють ключову роль у формуванні електричних властивостей кристалів $CdZnTe$. Зокрема, з досягненням оптимальної концентрації V_{Cd} і Te_{Cd} пов'язують компенсацію акцепторних та донорних рівнів, наслідком якої є напівізолюючі властивості цих кристалів [151, 166, 171].

Викладені особливості електричних властивостей кристалів можна пояснити в рамках моделі, запропонованої в роботі [167]. В її основу покладено припущення про наявність в кристалі точкових дефектів, що породили глибокі рівні в забороненій зоні. Стрибки електронів між найближчими дефектами супроводжуються утворенням електричних диполів і, як наслідок, до суттєвої залежності ε' від частоти поля (як це видно з рис. 3.28). Причому в моделі розглядається один (домінуючий) тип дефектів. Як видається, в досліджених нами кристалах такими дефектами є точкові дефекти, утворені за участю саме вакансій кадмію V_{Cd} .

Цілком природно, що V_{Cd} і утворені за їхньою участю фотоактивні точкові дефекти при їх високій концентрації обумовлюють осесиметричну залежність від положення зразка відносно осі Z приросту під дією білого

світла величини ε' (див. рис. 3.29). Внаслідок накопичення залишкових домішок при рості кристалу та їхньої взаємодії з зазначеними дефектами такі залежності мають різний вигляд для початкової, середньої та кінцевої частин кристала.

Важливо, що згадані вище дефекти, виконуючи роль електрично активних центрів, суттєво впливають не тільки на частини ε^* кристалів CdZnTe, але також на енергетичну роздільну здатність виготовлених з них детекторів гамма-випромінювання. Причому негативний вплив дефектів на цей параметр детекторів пов'язаний з їхньою роллю у виникненні електричного шуму різного виду (дробового, теплового [150], такого, що змінюється з частотою за законом $1/f$ [172]), а також в процесі захоплення нерівноважних носіїв на локалізовані стани, що слугують пастками. Причому важливо, щоб пастки були нерівномірно розподілені в об'ємі детектора і захоплювали не один, а більшу кількість носіїв [173].

Отже низькочастотна комплексна діелектрична проникність кристалів CdZnTe залежить від положення зразка в злитку. При цьому при переході до зразків, більш віддалених від початку кристалізації, спостерігається зростання цієї величини. Ці зміни корелюють зі змінами енергетичної роздільної здатності детекторів гамма-випромінювання, виготовлених на основі зазначених кристалів. Такий зв'язок енергетичної роздільної здатності з діелектричною проникністю пояснюється наявністю в об'ємі кристала дефектів, що впливають на низькочастотну поляризацію. Вони утворилися головним чином при вирощуванні кристала внаслідок відхилення складу від стехіометричного. З одного боку, зазначені дефекти обумовлюють поляризацію кристала в змінному електричному полі, а, з іншого, – електричний шум і захоплення нерівноважних носіїв на пастки в постійному полі, що використовується при роботі детекторів.

3.2.4. Дослідження локалізованих станів носіїв заряду модифікованим методом скануючої фотодіелектричної спектроскопії

Важливою особливістю вирощених з розплаву кристалів CdZnTe, як відзначалось вище, є різноманіття точкових дефектів їхньої будови, тісно пов'язаних з умовами росту. Тому суттєвим аспектом впливу неоднорідності на фотодіелектричні властивості таких систем є утворення локалізованих станів носіїв заряду. Для дослідження параметрів таких станів використовують різні методи, кожен з яких має свої переваги.

У роботі [99] було запропоновано новий метод – скануюча фотодіелектрична спектроскопія (СФДС), що дозволяє визначати енергетичний спектр локалізованих станів носіїв заряду та приповерхневий електростатичний потенціал кристала. Цей метод заснований на вимірюванні малих приростів дійсної $\Delta\varepsilon'_{ef}$ та уявної $\Delta\varepsilon''_{ef}$ частин комплексної діелектричної проникності кристала при плавній зміні довжини хвилі падаючого на зразок монохроматичного світла. Спектральні залежності $\Delta\varepsilon'_{ef}$ та $\Delta\varepsilon''_{ef}$ представляються у вигляді діаграми комплексній площині. Потім ця діаграма використовується для розрахунку енергетичного спектру локалізованих станів носіїв та визначення приповерхневого електростатичного потенціалу.

Апробація метода СФДС на вирощених в розплаву кристалах $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ показала, що в цьому випадку зазначеним методом виявляються лише ті локалізовані акцепторні стани, енергетичні рівні яких розташовані в нижній половині забороненої зони. Крім того, такі локалізовані стани є негативно зарядженими, вочевидь, через їхню компенсацію з участю донорних станів. В роботі [174] було здійснено спробу використати СФДС для виявлення більш глибоких (відносно стелі валентної зони) акцепторних станів шляхом їхньої перезарядки. Для досягнення перезарядки локалізованих станів було сформовано структуру «кристал $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ — шар

SnO₂». Припускалось, що прикладання постійного електричного потенціалу до такої структури призведе до зміщення локалізованих станів відносно рівня Фермі E_F в області поблизу шару SnO₂ і це спричинить перезарядку локалізованих станів. Однак, як показав експеримент, перезарядка локалізованих станів у такий спосіб є недостатньо ефективною у випадку кристалів Cd_{1-x}Zn_xTe. Справа в тому, що через високий питомий опір кристала на область, прилеглу до границі Cd_{1-x}Zn_xTe – SnO₂, припадає лише невелика частина електричної напруги. Отже, зсув достатньо глибоких станів відносно E_F є недостатнім для їхньої перезарядки. З іншого боку, добре відомо, що перезарядка локалізованих станів може відбуватись під дією на кристал світла відповідної довжини хвилі. Тому, як науковий, так і практичний інтерес становить розширення за допомогою додаткового білого освітлення енергетичного спектру локалізованих станів у кристалах Cd_{1-x}Zn_xTe, які можна виявити методом СФДС.

Дослідження виконувались на кристалах Cd_{1-x}Zn_xTe ($x = 0,08-0,15$). Подробиці процесу виготовлення зразків та нанесення електричних контактів на їх поверхню наведено у роботі [175]. Особливістю наших експериментів було те, що вимірювання залежностей $\Delta\varepsilon'_{ef}(\lambda)$ і $\Delta\varepsilon''_{ef}(\lambda)$ здійснювалось не тільки при опроміненні зразка монохроматичним світлом інтенсивністю I_λ , але і при додатковому збудженні зразка білим світлом з інтенсивністю $I_0 \approx 20 \text{ мВт/см}^2$. В усіх дослідах світло падало нормально на поверхню зразка. Причому інтенсивність I_λ змінювалася від одного експерименту до іншого і становила 5, 10 та 20 мВт/см^2 . Очевидно, що при більших значеннях I_λ виявляються ділянки зазначених вище залежностей, що відповідають найменшій фоточутливості зразка, і навпаки. При побудові діаграм $\Delta\varepsilon'_{ef} - \Delta\varepsilon''_{ef}$ на комплексній площині для різних I_λ , деякі ділянки об'єднувались «зшивались» за умови, що початок однієї ділянки та закінчення іншої відповідали одному і тому ж спектральному інтервалу. Ще однією особливістю наших досліджень стало використання нового параметра

— спектральної густини ділянок діаграми фотодіелектричного ефекту $(\ell\lambda)_i$. Цей параметр визначається як відношення довжини $\Delta\ell_i$ окремої ділянки діаграми $\Delta\varepsilon''_{ef}(\lambda) - \Delta\varepsilon'_{ef}(\lambda)$ до відповідного інтервалу довжини хвиль $\Delta\lambda_i = \lambda_{i+1} - \lambda_i$. Зміна цього параметра під дією будь-якого додаткового впливу на кристал, очевидно, характеризує зміну внеску в комплексну діелектричну проникність тих локалізованих станів, які обумовлюють фрагмент $\Delta\ell_i$ діаграми фотодіелектричного ефекту.

На рис. 3.31 наведено типовий спектр локалізованих станів і відповідні значення параметра $(\ell\lambda)_i$ для досліджуваних кристалів, виміряні з додатковим освітленням та без нього. Крім того, наведено відомості про енергетичне положення та природу локалізованих станів, які відомі з літературних джерел.

Зазначимо три особливості енергетичного положення локалізованих станів і відповідного параметра $(\ell\lambda)_i$. Перша особливість полягає в тому, що при дії додаткового фотозбудження спостерігається збільшення кількості станів і для деяких з них спостерігається збільшення параметра $(\ell\lambda)_i$. У зв'язку з цим важливо відзначити появу найглибших із спостережуваних станів, які мають енергетичне положення $E_v+0,49$ eV і $E_v+0,53$ eV. Зауважимо, що глибини залягання досліджених нами локалізованих станів у забороненій зоні добре узгоджуються з відомими з літературних джерел даними. Таким чином, більшість спостережуваних енергетичних рівнів локалізованих станів у забороненій зоні досліджених кристалів $Cd_{1-x}Zn_xTe$ потрапляють у інтервали, що зазначені у роботі [176]. Але деякі енергетичні рівні, наприклад $E_v+0,25$ eV, не потрапляють у згадані інтервали, але згадуються у інших літературних джерелах. Зокрема, у [177] рівень $E_v+0,25$ eV в кристалах $Cd_{1-x}Zn_xTe$ було виявлено методами CL, DLTS, DLOS та PICT.

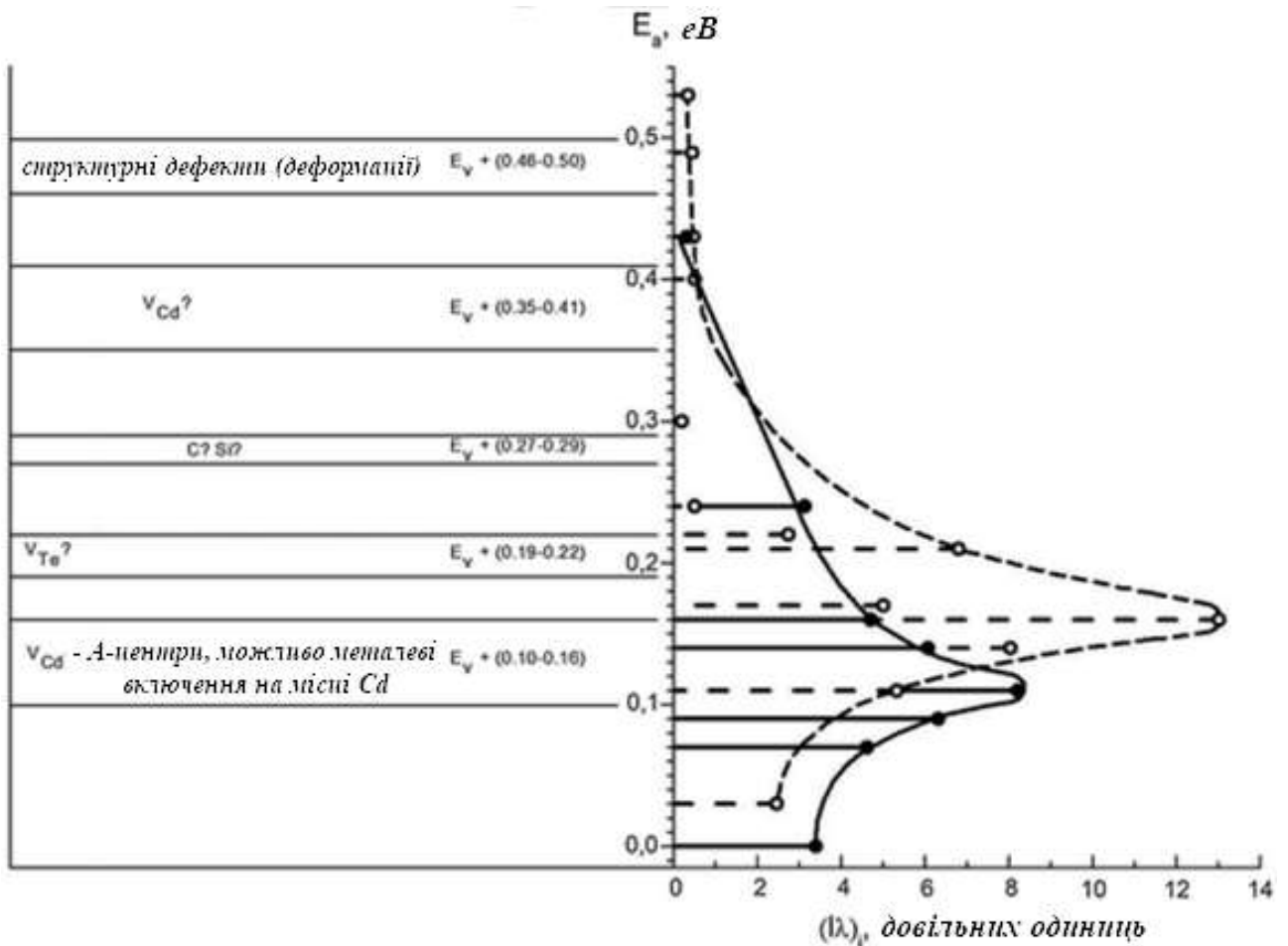


Рис. 3.31 – Енергетичний спектр локалізованих станів у кристалах $Cd_{1-x}Zn_xTe$ і параметр $(l\lambda)_i$. Суцільна крива отримана без додаткового монохроматичного освітлення, пунктирна – з додатковою підсвіткою зразка.

Іншою особливістю показаних на рис. 3.31 даних є те, що лінія, проведена через кінці відрізків, які відповідають параметру $(l\lambda)_i$, має дзвоноподібну форму. Причому, в першу чергу ця особливість була характерна для всіх спостережуваних станів, а при додатковому монохроматичному освітленні — для більшості з них. Нарешті, третя особливість наведених даних полягає в тому, що при освітленні зразків зазначена лінія зміщується в бік більш глибоких станів.

При поясненні описаних особливостей фотоелектричного ефекту в кристалах $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ важливо враховувати декілька факторів. Так, фотони з достатньо високою енергією E_i , яка є близькою до ширини забороненої зони E_g , викликають перезарядку зареєстрованих станів. Тому більшість цих фотонів поглинається в приповерхневій області I (рис. 3.32), де носії заряду

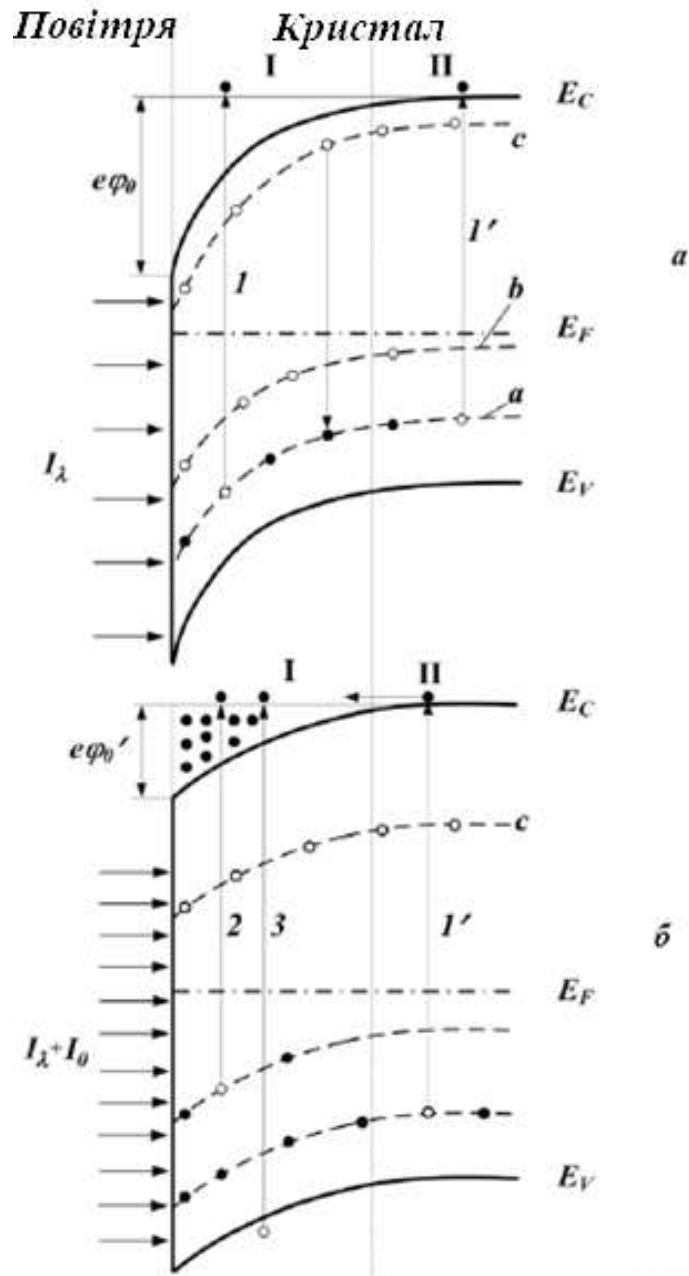


Рис. 3.32 – Зонна діаграма кристалу $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ за умови впливу скануючого монохроматичного світла (а) та додаткового немонохроматичного освітлення (б).

піддаються дії електричного поля поверхневих станів. Крім того, згідно з [174], у $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ дане електричне поле загинає краї енергетичних зон вниз.

За відсутності додаткового освітлення фотони скануючого світла викликають переходи електронів із заряджених акцепторних станів a в забороненій зоні на стани поблизу краю зони провідності (переходи 1 і 1' на рис. 3.32 а). Крім того, глибина залягання станів по відношенню до дна зони провідності, що спостерігається в приповерхневій області кристала (I), перевищує глибину залягання в об'ємі (II) на величину $e\phi_0$. Важливо, що в цьому випадку глибші стани b (відносно вершини валентної зони) є електрично нейтральними і, отже, не приймають участі у фотодіелектричному ефекту.

Немонохроматичне освітлення чинить значний вплив на процеси генерації та рекомбінації носіїв в області I кристала. Зокрема, за рахунок міжзонних переходів 3 (див. рис. 3.32 б), які локалізовані переважно в цій області, та переходів 1' в області II , спостерігається тенденція накопичення електронів у приповерхневій області кристала. Це пов'язано як з просторовим розділенням нерівноважних електронів і дірок електростатичним полем поверхневих станів, так і з дифузією електронів з об'єму (тобто з області II) в область I . В результаті накопичення електронів у цій області рівновага між процесами генерації та рекомбінації досягається при більшій концентрації електронів на локалізованих станах у забороненій зоні. Отже, процес зарядки буде охоплювати акцепторні стани b з більшою глибиною залягання порівняно з дослідями без використання додаткового немонахроматичного освітлення.

Таким чином, при зміні довжини хвилі скануючого світла стануть можливими переходи електронів із цих станів у зону провідності (переходи 2 на рис. 3.32 б). Внаслідок цього для деяких станів, які спостерігалися раніше, параметр $(\ell\lambda)_i$ зросте. Іншим наслідком накопичення електронів в області I буде зменшення приповерхневого потенціалу ϕ_0 [178]. Очевидно, саме це

явище спричинило зсув піку огинаючої для параметра $(\ell\lambda)_i$ в бік середини енергетичного діапазону (див. рис. 3.31).

Дзвоноподібну форму цієї лінії можна пояснити особливостями поглинання фотонів на локалізованих станах, а також зміною поляризованості α_i цих станів внаслідок збільшення глибини залягання E_i відносно стелі валентної зони. Зауважимо, що параметр E_i пов'язаний з енергією E_f фотона, поглиненого даним локалізованим станом, і з шириною забороненої зони співвідношенням:

$$E_i = E_g - E_f \quad (3.13)$$

Скоріш за все, в результаті захоплення електрона внаслідок самокомпенсації (переходи зі станів *c* до станів *a* на рис. 3.28 а), поляризованість стану стає значно нижчою за початкову поляризованість α_i . Отже, значення $\Delta\epsilon'_{ef}$ має позитивний знак. Згідно з [179], поляризованість локалізованих станів змінюється з E_i відповідно до співвідношення:

$$\alpha_i = \frac{c\hbar^2 e^2}{2mE_i^2}, \quad (3.14)$$

де \hbar – константа Планка, розділена на 2π ; e і m – заряд та маса електрона відповідно; c – коефіцієнт, що залежить від типу потенціалу поблизу локалізованого стану. На рис. 3.33 крива 1 відповідає залежності $\alpha_i(E_i)$. Зауважимо, що на цьому рисунку вздовж горизонтальної осі відкладено енергетичне положення локалізованих станів відносно вершини валентної зони.

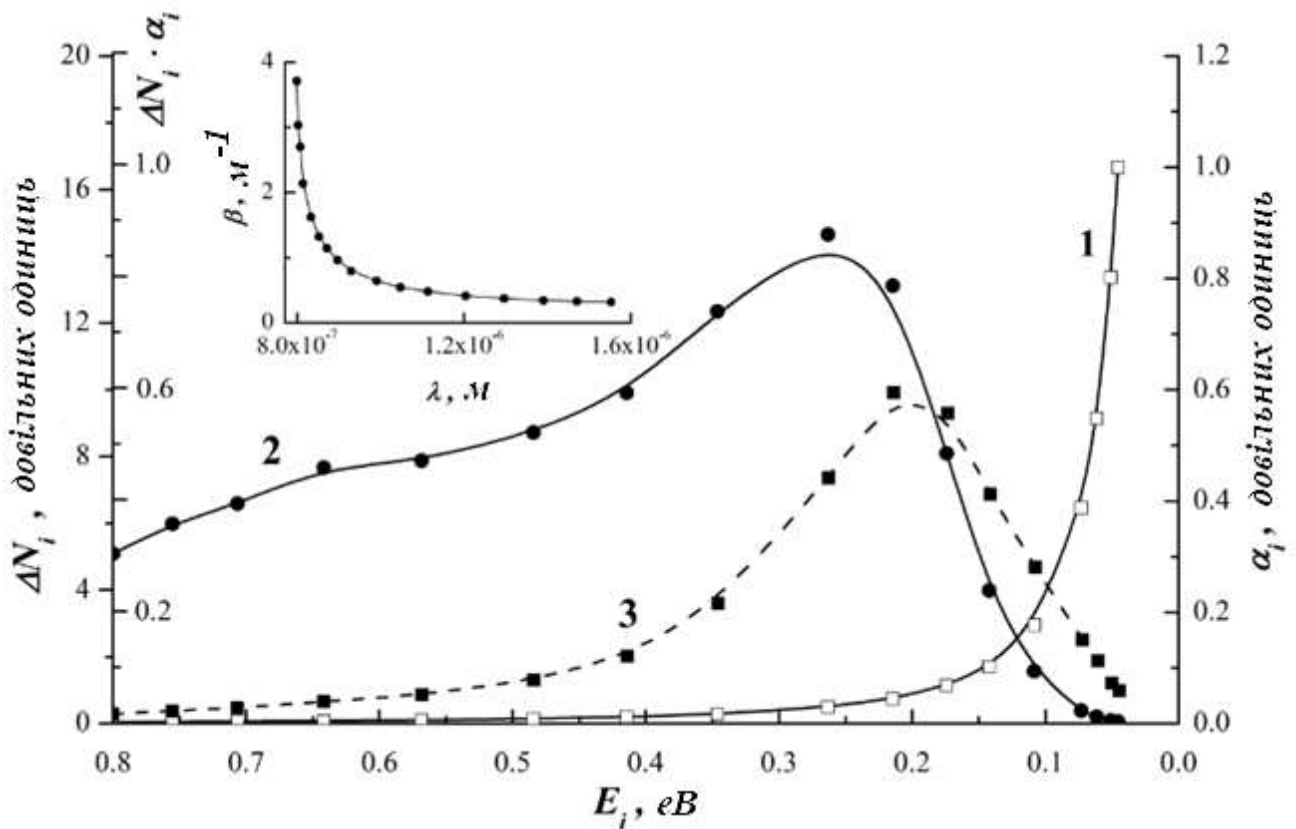


Рис. 3.33 – Залежність величин ΔN_i (крива 2) і α_i (крива 1), та їх добутку (крива 3) від глибини залягання акцепторних локалізованих станів. Вставка – спектральна залежність коефіцієнта поглинання кристалів $Cd_{1-x}Zn_xTe$.

Підкреслимо, що прирости дійсної та уявної частин ε^* , які вимірювались в нашому експерименті, є ефективними величинами, оскільки фотони довільної довжини хвилі λ неоднорідно поглинаються в об'ємі зразка. Тим не менш, можна припустити, що для станів i -го типу ці прирощення є пропорційними параметру α_i та кількості станів ΔN_i , які зазнали перезарядки під дією скануючого світла. Таким чином, для вимірних значень досліджених величин справедливі наступні співвідношення:

$$\Delta \varepsilon'_{efi} \sim \alpha_i \Delta N_i \quad (3.15)$$

$$\Delta\varepsilon''_{efi} \sim K_i'' \alpha_i \Delta N_i. \quad (3.16)$$

Коефіцієнт K_i'' , що входить у співвідношення (3.16), характеризує відношення внесків локалізованих станів до величин $\Delta\varepsilon'_{ef}(\lambda)$ і $\Delta\varepsilon''_{ef}(\lambda)$. Якщо вважати, що інтервал довжин хвиль $\Delta\lambda_i$ фотонів, поглинання яких викликає перезарядку локалізованих станів і-го типу, а також коефіцієнт K_i'' слабо залежать від глибини станів, тобто від E_i , то для параметра $(\ell\lambda)_i$ буде справедливим співвідношення:

$$(\ell\lambda)_i \sim \sqrt{\Delta\varepsilon'_{efi}{}^2 + \Delta\varepsilon''_{efi}{}^2} \sim \Delta N_i \alpha_i \cdot \sqrt{1 + K_i''^2}. \quad (3.17)$$

Отже з урахуванням зроблених припущень, добуток $\Delta N_i \alpha_i$ є найбільш важливим з огляду на ефекти, що розглядаються. Також можна припустити, що локалізовані стани розподілені однорідно у всьому зразку, а потік падаючого монохроматичного світла не залежить від λ . У цьому випадку елементарна кількість станів, які зазнали перезарядки при поглинанні фотонів у шарі зразка товщиною dx , виражається як

$$dN_i = I_\lambda D_i n_i S dx, \quad (3.18)$$

де S – площа освітлюваної поверхні зразка; I_λ – інтенсивність світла на глибині x ; n_i – концентрація центрів і-го типу; D_i – безрозмірний коефіцієнт, що дорівнює долі станів і-го типу в об'ємі $S dx$, які піддаються перезарядці за одиничної інтенсивності світла. Нехтуючи відбиттям світла від передньої

та задньої поверхонь зразка, можна припустити, що зміна величини I_λ при розповсюдженні світла у зразку відповідає закону Ламберта – Бера

$$I_\lambda = I_{\lambda 0} \cdot \exp(-\beta_\lambda x), \quad (3.19)$$

де β_λ – коефіцієнт поглинання світла з довжиною хвилі λ .

Враховуючи як вираз (3.18), так і співвідношення (3.19), загальну кількість локалізованих станів, що зазнали перезарядки під дією світла з довжиною хвилі λ у зразку довжиною h , можна записати як

$$\Delta N_i = \int_0^h D_i I_{\lambda 0} n_i S \exp(-\beta_\lambda x) dx. \quad (3.20)$$

Інтегрування правої частини цього виразу за умови, що D_i є константою, дає

$$\Delta N_i = \frac{D_i I_{\lambda 0} n_i S}{\beta_\lambda} (1 - \exp(-\beta_\lambda h)). \quad (3.21)$$

Оскільки в розглянутій спектральній області β_λ суттєво залежить від λ , то значення ΔN_i також є спектрально залежним. Щодо цієї залежності, то на рис. 3.33 вона відповідає кривій 2. Ця крива побудована з використанням

апроксимації спектральної залежності коефіцієнта β_λ для кристалів $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ (вставка на рис. 3.33) на основі даних [180]. Крива 3 на рис. 3.33 є спектральною залежністю добутку величин ΔN_i і α_i , яка, як зазначалося вище, пропорційна параметру $(\ell\lambda)_i$. При порівнянні кривої 3 зі спектральною залежністю $(\ell\lambda)_i$, отриманою експериментально (див. рис. 3.31 і 3.33), можна побачити їх якісну подібність [181].

Таким чином, використання додаткового білого світла при реалізації скануючої фотодіелектричної спектроскопії дозволило визначити більш широкий енергетичний спектр локалізованих станів у кристалах $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$, загальні риси якого, вочевидь, є характерними для широкого класу напівпровідникових твердих розчинів

3.3 ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 3

1. Вперше запропоновано підхід до дослідження крупномасштабних неоднорідностей електрофізичних та фотоелектричних властивостей в кристалічних злитках циліндричної форми. Підхід полягає в використанні потоків світла та вимірюванні електрофізичних величин системи електроди – зразок при різних кутах повороту зразка відносно своєї осі. При реалізації підходу для вирощених з розплаву злитків селеніду цинку діаметром 40 мм виявлені області подвійного променезаломлення, породжені двомірними дефектами структури ростової природи. Ці дефекти зумовлюють також анізотропію діелектричних властивостей в низькочастотній області.
2. Встановлено закономірний характер зміни в низькочастотній області діелектричних властивостей в межах усього об'єму кристалічних злитків селеніду цинку, вирощених з розплаву. Показано, що особливості такої

неоднорідності властивостей визначаються залишковими механічними напруженнями, а також відхиленням складу від стехіометричного. В результаті відхилення стехіометрії та впливу фонових домішок утворюється множина локалізованих станів носіїв заряду, які приймають участь в діелектричній релаксації кристала.

3. Досліджено питомий електроопір кристалів телуриду кадмію – цинку в змінному та постійному електричних полях. Встановлено, що питомий електроопір в змінному полі менший за опір в полі постійному внаслідок впливу діелектричної релаксації. Розроблено методику оцінювання такого впливу шляхом визначення функції розподілу релаксаторів за частотою. Показано, що в кристалах з підвищеною поляризованістю ця функція має максимуми в областях $7 \cdot 10^{-5}$ та $5 \cdot 10^{-3}$ с.
4. Зміна складу кристалів $Cd_{1-x}Zn_xTe$ в напрямку їх росту та перпендикулярних до цього напрямках має не лише випадкові, але й закономірні компоненти. Ця неоднорідність складу визначається низкою чинників при росту кристалів з розплаву, зокрема відмінністю від одиниці коефіцієнта сегрегації Zn та відхиленням від стехіометрії. Саме останній чинник, зумовлюючи збагачення кристала вакансіями Cd, призводить до формування різних точкових дефектів, що суттєво впливають на діелектричні властивості кристалів в низькочастотній області. Визначальний вплив точкових дефектів не лише на діелектричну релаксацію, але й на інші процеси з участю нерівноважних носіїв струму зумовлює кореляцію складових діелектричної проникності з енергетичною роздільною здатністю детекторів гама-випромінювання, виготовлених на осі кристалів.
5. Розроблено модифікацію методу скануючої фотодіелектричної спектроскопії, що дозволяє досліджувати більш широкий енергетичний

спектр локалізованих станів носіїв заряду та зміну їхньої заселеності при зовнішніх впливах на кристал.

Результати, викладені у розділі 3, опубліковано у роботах: [117], [146, 147], [163], [175], [181].

РОЗДІЛ 4

ВПЛИВ ЛЕГУВАННЯ ТА МЕХАНІЧНОЇ ОБРОБКИ ПОВЕРХНІ НА ЕЛЕКТРОФІЗИЧНІ ТА ФОТОЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ КРИСТАЛІВ

Загально визнаним науковим положенням є докорінна зміна електрофізичних та фотоелектричних властивостей ізолюючих або напівпровідникових кристалів внаслідок введення легуючих домішок. Але цей спосіб управління властивостями наштовхується на два принципові обмеження. Перше обмеження пов'язано з тим, що зі збільшенням концентрації домішки, згідно зі статистичними законами просторового розподілу легуючих атомів, зростає ймовірність утворення їхніх скупчень і відповідно виникнення неомогенності матеріалів.

Друге обмеження зумовлено взаємодією легуючих атомів з різноманітними дефектами структури та фоновими домішками. В результаті такої взаємодії виникає новий стан кристала як неоднорідної системи.

В цьому розділі наведені результати дослідження впливу легуючих домішок та створених механічним навантаженням точкових дефектів на електрофізичні та фотоелектричні властивості кристалів $ZnSe$, $Cd_{1-x}Zn_xTe$ та $CdWO_4$.

4.1. Вплив легуючих атомів Cr на діелектричні властивості вирощених з розплаву кристалів ZnSe

Добре відомо, що більшість практичних використань кристалів селеніду цинку пов'язані з виготовленням на їхній основі пасивних оптичних елементів (лінз, призм, дзеркал тощо). Разом з тим порівняно недавно ці матеріали, леговані хромом, привернули до себе увагу як оптично активне середовище для генерації електромагнітного випромінювання середнього ІЧ-діапазону [182]. У зв'язку з цим особливого значення набули дослідження

оптичної неоднорідності зазначених матеріалів [183, 184], а також впливу на них електричного поля у зв'язку з відповідним способом накачування лазерів [185]. Можливість такого накачування, зокрема максимальна потужність, вочевидь, визначається рівнем втрат енергії електричного поля, а отже електричними властивостями кристалів.

Вирощування з розплаву під високим тиском інертного газу є одним з основних способів отримання об'ємних монокристалів ZnSe, що застосовуються в оптичних системах ІЧ діапазону [182]. Однак для цього способу вирощування є характерним відхилення складу кристала від стехіометричного, що змінюється по мірі переміщення фронту кристалізації [118]. Ця особливість складу є суттєвим фактором неоднорідності кристала і, природно, визначально впливає на систему його власних дефектів. До того ж при нормальній температурі зазначені дефекти можуть утворювати асоціати як один з одним, так і з легуючими домішками [127], чим, безумовно, ускладнюється роль останніх у формуванні електричних властивостей кристалів. Тому становить інтерес дослідити вплив легування атомами Cr на діелектричні властивості зразків кристалів ZnSe, виготовлених з різних частин вирощеного з розплаву злитка.

В попередньому розділі викладено результати дослідження діелектричних властивостей нелегованих кристалів ZnSe, вирощених зазначеним методом в таких же умовах з тієї ж сировини. Зразки, про які далі буде мова, також були виготовлені з різних частин кристалічного злитка того ж розміру.

Легування кристалів здійснювалось введенням в шихту оксиду хрому Cr₂O₃ або чистого металевого Cr з подальшою гомогенізацією розплаву. За даними атомно-емісійної спектроскопії з індуктивно-зв'язаною плазмою (AES/ICP), концентрація легуючої домішки в різних зразках знаходиться в інтервалі $(1,5...3,2) \cdot 10^{18}$ см⁻³, який є оптимальним з точки зору створення лазерів на основі кристалів ZnSe:Cr [186]. Легування не змінило n-тип

електропровідності, характерний для вирощених з розплаву кристалів селеніду цинку [121].

З міркувань зручності встановлення впливу легуючої домішки на залежність складових діелектричної проникності від частоти та положенні зразка в кристалічному злитку відповідні дані для нелегованих кристалів наведено ще раз. Як відзначалось в п. 3.1.2, відмінною рисою нелегованих кристалів ZnSe є істотна залежність величин ϵ' і ϵ'' не тільки від частоти електричного поля f , але також від положення зразка в кристалічному злитку. Ці залежності для орієнтації електричного поля перпендикулярно напрямку росту кристалічного злитка показані на рис. 4.1. З нього видно, що при фіксованій частоті поля з переходом від зразка до зразка, як правило, змінюються обидві частини ϵ^* .

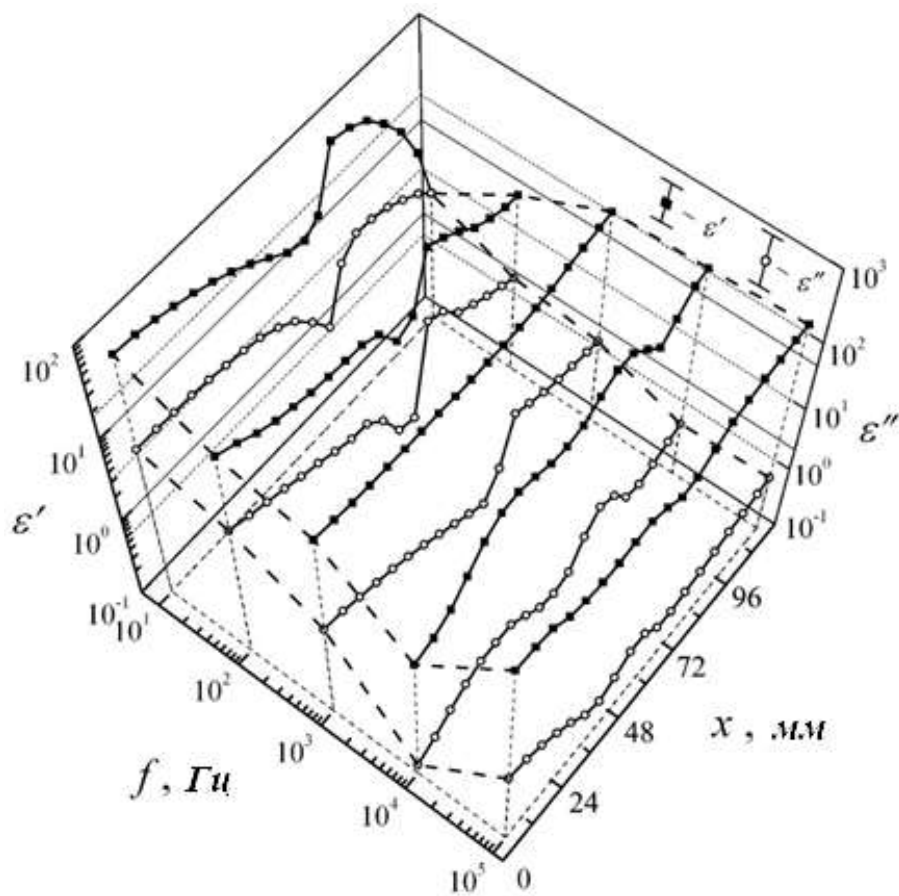


Рис. 4.1 – Залежність дійсної ϵ' і уявної ϵ'' частин діелектричної проникності кристалів ZnSe від їхнього положення від початку кристалічного злитка, виміряні за різних частот електричного поля.

Причому такі зміни, зростаючи зі зменшенням частоти, при найменших її значеннях досягають десятків і більше відсотків. Найменше значення ε'' становить 1. Аналогічні залежності для ε' і ε'' зразків ZnSe:Cr наведені на рис. 4.2. Як бачимо з цього рисунка, для легованих зразків властива незначна залежність не тільки від частоти, але також від їх положення в кристалічному злитку. Зауважимо, що в даному випадку значення зазначеної величини є близьким до відомого для нелегованих кристалів ZnSe ($\varepsilon'=9$ [123]). Хоча ε'' легованих кристалів і залежить від частоти, а також положення зразка в злитку, ці залежності виражені слабше, ніж у випадку нелегованих кристалів (пор. рис. 4.1 і 4.2). Важливо також, що зазначена складова істотно менше, ніж у нелегованих кристалів.

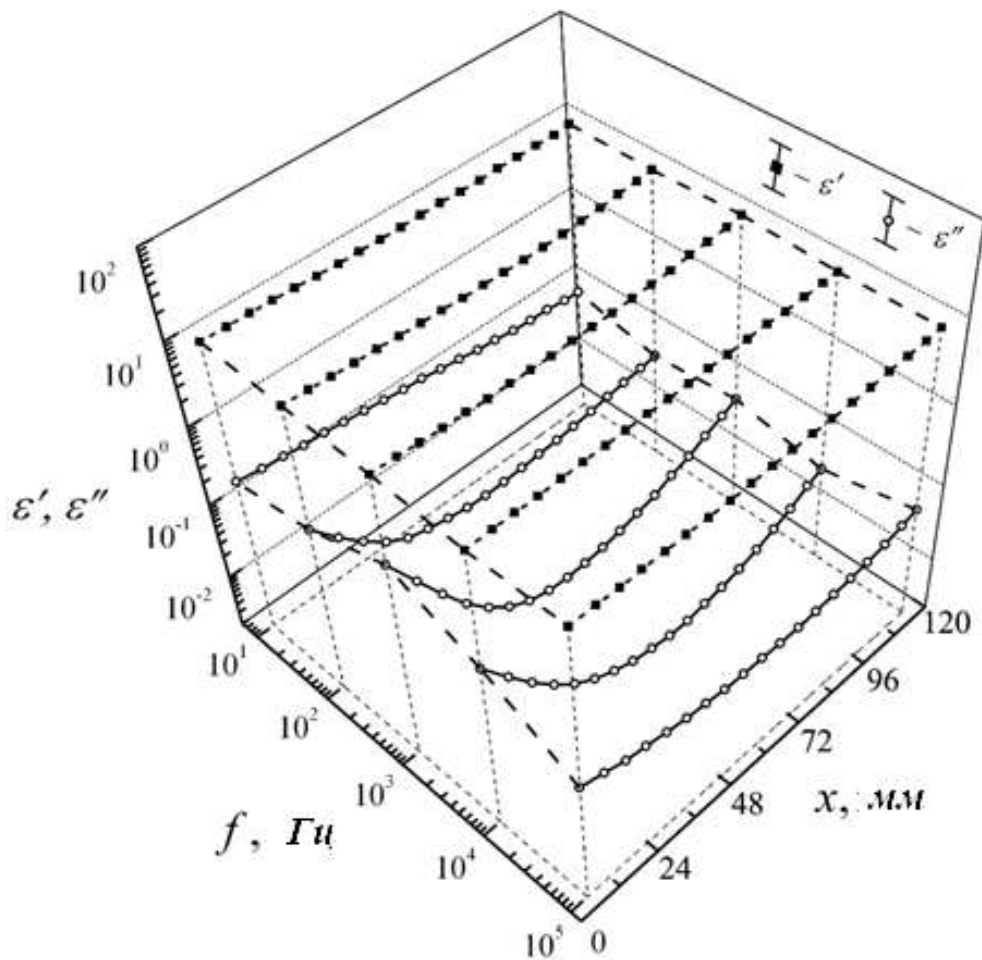


Рис. 4.2 – Залежність дійсної ε' і уявної ε'' частин діелектричної проникності кристалів ZnSe:Cr від їхнього положення від початку кристалічного злитка, виміряні за різних частот електричного поля.

Характерною особливістю легованих кристалів є також відсутність помітної температурної залежності ε' . Однак ε'' при цьому експоненціально швидко збільшується з температурою. Для всіх зразків така залежність характеризується наявністю декількох енергій активації E_a , які наведені на рис. 4.3. Крім того, на рисунку показані аналогічні дані для нелегованих кристалів ZnSe. Видно, що нелеговані та леговані кристали об'єднують індивідуальний характер набору E_a для кожного зразка. Разом з тим кристали, що містять легуючу домішку, відрізняються меншою кількістю E_a для окремого зразка і більш слабкими змінами середнього значення цього параметра в межах кристалічного злитка.

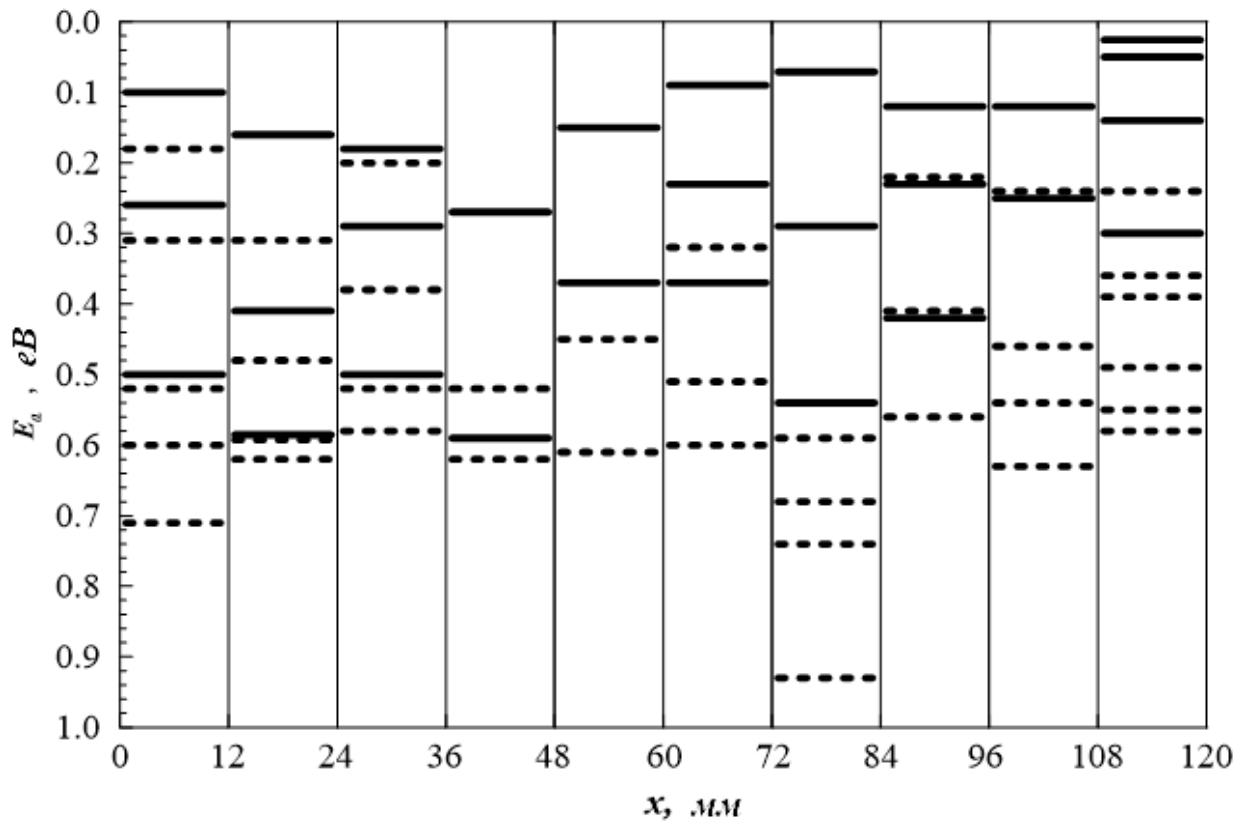


Рис. 4.3 – Діаграма енергій активації уявної частини діелектричної проникності кристалів ZnSe і ZnSe:Cr (пунктирні й суцільні відрізки відповідно), розташованих на різній відстані від початку кристалічного злитка ($f=1$ кГц).

Важлива властивість нелегованих кристалів ZnSe (див. п. 3.1.2) полягає в анізотропії величин ε' і ε'' , при якій відношення кожної з них для напрямків колінеарного і перпендикулярного осі кристалічного злитка (тобто $\frac{\varepsilon'_{\parallel}}{\varepsilon'_{\perp}} \left(\frac{\varepsilon''_{\parallel}}{\varepsilon''_{\perp}} \right)$), залежить від положення зразка щодо його початку й частоти електричного поля. Ця особливість діелектричних властивостей притаманна також легованим кристалом. Однак в останньому випадку зазначені відношення в значно меншій мірі залежать від положення зразка в зливку. Це видно з рис. 4.4, на якому для зазначених груп кристалів наведені залежності $\frac{\varepsilon'_{\parallel}}{\varepsilon'_{\perp}}$ від положення зразка в зливку.

Викладені дані, на наш погляд, свідчать про визначальний вплив легуючих атомів на систему точкових дефектів і, як наслідок, на діелектричні властивості кристалів ZnSe:Cr. Причому цей вплив, вочевидь, пов'язаний з утворенням асоціатів точкових дефектів з участю зазначених атомів і власних дефектів кристала. З таким припущенням узгоджується встановлений в роботі [186] досить рівномірний розподіл атомів Cr в більшій частині вирощеного з розплаву кристалічного злитка. Саме участь легуючих атомів в дефектоутворенні, на нашу думку, визначає відсутність корельованого розміщення дефектів, яке, як передбачалося в [187], обумовлює стрибкову електропровідність і відповідно залежність обох частин ε^* від частоти й положення зразка в кристалічному зливку. Можна також припустити, що при утворенні зазначених асоціатів дефектів не відіграє суттєвої ролі осесиметричне поле залишкових напружень, з яким пов'язувалася анізотропія ε' і ε'' нелегованих кристалів ZnSe.

З припущенням про важливу роль легуючих атомів при дефектоутворенні в досліджених кристалах також узгоджується відзначена вище незначна зміна в межах кристалічного злитка середнього значення енергії активації ε'' . Разом з тим на зміну цієї частини діелектричної проникності з температурою, на нашу думку, впливає ще один фактор.

Йдеться про існування в оточенні асоціатив дефектів фізичних полів, які виникли при росту кристала і впливають на склад, а також стан дефектів. В результаті зазначені набори E_a відображають умови утворення домінуючих дефектів в окремому зразку. На користь останнього припущення свідчить

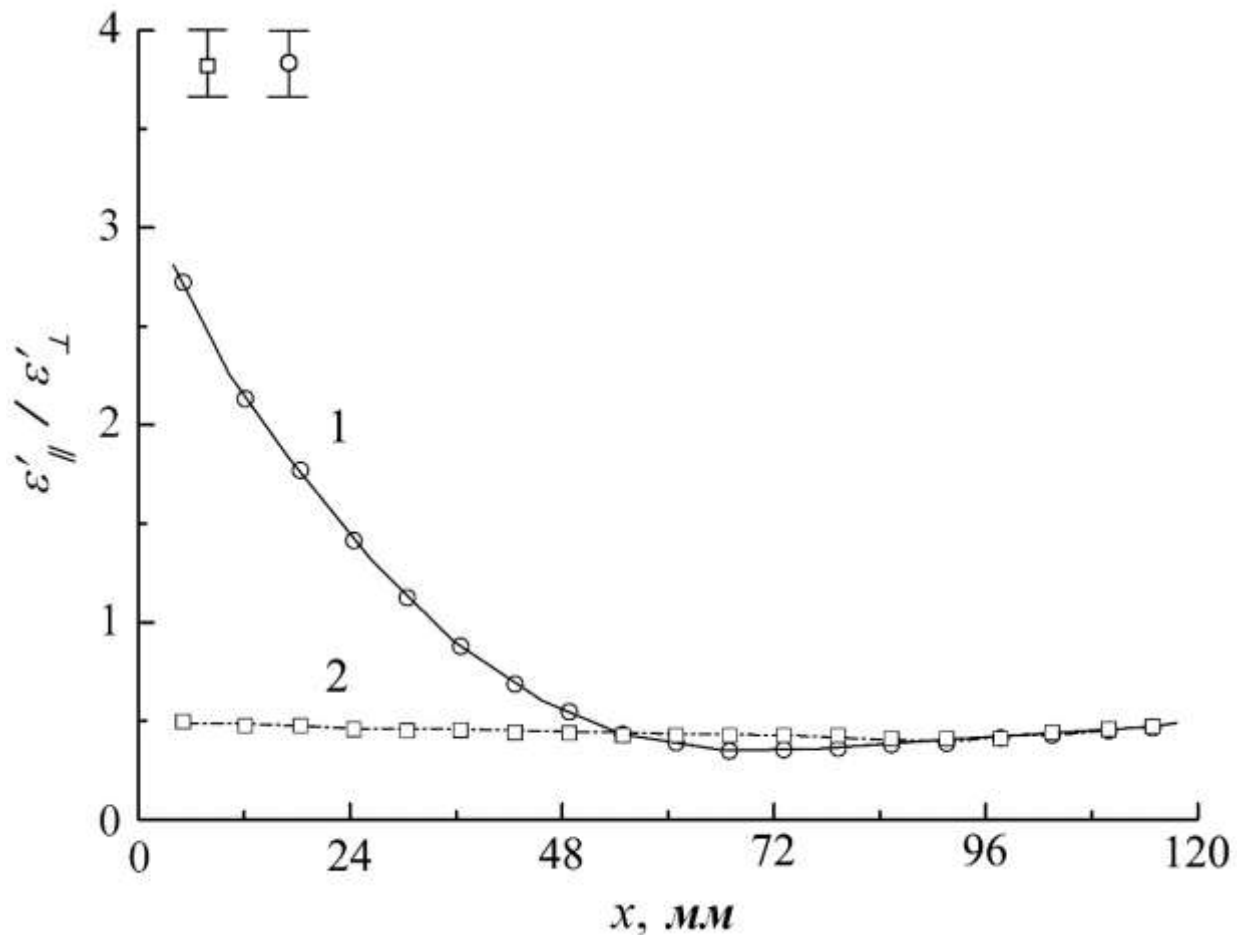


Рис. 4.4 – Залежність відношення дійсної частини діелектричної проникності кристалів $\frac{\epsilon'_{\parallel}}{\epsilon'_{\perp}}$ ZnSe (1) і ZnSe: Cr (2) від їх положення від початку кристалічного злитка, виміряні при частоті електричного поля 10 кГц. Величинам ϵ'_{\parallel} і ϵ'_{\perp} відповідають орієнтації електричного поля паралельно і перпендикулярно напрямку росту злитка.

спостереження в вирощених з розплаву кристалах ZnSe термічної нестабільності глибоких енергетичних рівнів, породжених центрами

захоплення носіїв заряду об'ємної природи [132]. Це явище полягає в монотонній зміні глибини залягання рівнів після відпалу кристалів. На думку авторів зазначеної роботи, нестабільність рівнів пов'язана з перебудовою в результаті відпалу асоціатів точкових дефектів типу донорно-акцепторних пар. Природно припустити, що в основі такого процесу лежить релаксація згадуваних фізичних полів в кристалі. Їхня природа і, зокрема, роль в реконструкції асоціатів дефектів в кристалах $A^{II}B^{VI}$ є, на наш погляд, предметом подальших досліджень.

Таким чином, легування атомами Cr з концентрацією 10^{18} см^{-3} чинить суттєвий вплив на низькочастотні діелектричні властивості вирощених з розплаву кристалів ZnSe. Важливо, що при цьому досягаються однорідність властивостей в межах кристалічного злитка і знижений, в порівнянні з нелегованими кристалами, рівень діелектричних втрат. Ці особливості діелектричних властивостей кристалів пов'язані з домінуючим впливом легуючих атомів на утворення асоціатів точкових дефектів при кристалізації з розплаву.

4.2. Вплив домішки Ві і високотемпературного відпалу на оптичні та діелектричні властивості кристалів CdWO_4

Добре відомо, що закономірності взаємодії легуючих атомів з власними дефектами кристала визначаються багатьма чинникам і, перш за все, його складом, типом та концентрацією домішки, умовами росту кристала та якістю сировини. Кристали CdWO_4 (CWO) широко застосовуються в якості сцинтиляторів для реєстрації іонізуючого випромінювання. Чисельними дослідженнями встановлено, що люмінесцентні характеристики цих кристалів визначаються точковими дефектами їхньої структури. Тому традиційно управління зазначеними властивостями здійснюється шляхом введення у кристал легуючих домішок. Раніше [188 – 190] було встановлено, що легування кристалів CWO тривалентними домішками, зокрема Vi^{3+} ,

викликає значну зміну оптичних та сцинтиляційних характеристик кристалів, а також впливає на їхню радіаційну стабільність. При цьому значну роль відіграє компенсація надлишкового заряду, утвореного домішковим іоном. Проте механізм такої компенсації, як і інші аспекти впливу тривалентних домішок на оптичні властивості зазначених кристалів, все ще маловивчені. Тому існує очевидна необхідність розширення арсеналу методів дослідження властивостей кристалів. Зокрема, особливий інтерес становить діелектрична спектроскопія, оскільки власні дефекти та легуючі домішки можуть чинити визначальний вплив на діелектричний відгук кристалів різного складу [117, 191, 192]. З урахуванням вищезазначеного, становлять значний науковий і практичний інтерес дослідження впливу на оптичні та діелектричні властивості кристалів CWO саме легуючої домішки Bi^{3+} та високотемпературного відпалу у водні.

Досліджені кристали CWO були вирощені методом Чохральського у платиновому тиглі з високочастотним нагріванням. Домішку Bi_2O_3 додали в шихту в кількості $2,5 \cdot 10^{-2}$ мас. %. У таблиці 4.1 наведено одержані методом атомно-абсорбційної спектроскопії результати аналізу вмісту катіонних домішок у вирощених кристалах.

Таблиця 4.1

Домішковий склад кристалів CdWO_4

10^{-4} мас. %									
Fe	Cu	Ca	Na	Al	Mo	Si	Bi	Pb	Mn, Mg, Ni, Cr, Bi, Ti, Sn
Нелегований									
<2	<0,5	<10	<2	<2	<20	<20	<0,5	<1	<1
Легований Bi									
<2	<0,5	<10	<2	<2	<20	<20	10	<1	<1

Зазначимо, що зразки у формі круглої пластини ($\phi = 12$ мм та $d = 3$ мм) були виготовлені сколюванням по площині (010). При вимірюванні

термостимульованої люмінесценції (ТСЛ) і термостимульованої провідності (ТСП) поміщений в кріостат зразок охолоджувався рідким азотом до температури 80 К. Наступне опромінення зразка виконували за допомогою джерела рентгенівського випромінювання РУП-200 ($E=100 - 200$ кВт, $I = 1 - 4$ мА, Мо антикатод, потужність дози 2 Р/с, час опромінення 1 – 10 хв). Після припинення опромінення зразок нагрівався до кімнатної температури зі швидкістю 1,5 – 5 град / хв. Стала швидкість нагрівання (~0,5%) забезпечувалась електронним терморегулятором УТЛ-01. Випромінювання зразка досягало монохроматора МДР-3, а потім потрапляло на фотопомножувач ФЕУ – 106. При цьому проводилася реєстрація термолюмінесценції у діапазоні довжин хвиль 200 – 800 нм. У разі слабкого сигналу ТСЛ монохроматор не використовувався, а випромінювання вимірювалось одним із двох фотомножників, забезпечених відповідними фільтрами. Це дало можливість зареєструвати термовисвічування як інтегрально за всім спектром, так і окремо в будь-якій зі смуг люмінесценції.

Струм ТСП вимірювався у вказаному вище інтервалі температур за схемою з охоронним електродом. Електродами служили напилені у вакуумі срібні плівки. Застосовували електрометричний підсилювач з чутливістю струму 10^{-14} А. Випромінювальною поверхнею служила вільна від плівки частина зразка, що розділяє охоронний та вимірювальний електроди.

Для вимірювання спектра оптичного пропускання використовували спектрофотометр SHIMADZU 1240 (інтервал довжин хвиль 300 – 900 нм). Дійсну ε' та уявну ε'' частини діелектричної проникності зразків ε^* вимірювали в діапазоні частот 12 – 10^5 Гц ємнісним методом за допомогою вимірювача імітансу LCR 819 (фірма Instec, Тайвань). При цьому напруга на зразку становила 1 В.

Додаткова термічна обробка зразків здійснювалася в атмосфері водню протягом 1,5 годин за температури 500°C.

На рис. 4.5 наведено спектри пропускання номінально чистих та легованих кристалів CWO, виміряні до та після відпалу у водні. Видно, що в

результаті відпалу спектр пропускання номінально чистого кристала практично не змінився, на відміну від спектра кристала, легованого вісмутом, для якого характерне значне зниження пропускання практично в усій дослідженій області спектра. Це, вочевидь, дає підстави стверджувати, що при відпалі у водні атоми вісмуту активують відновлювальні процеси у кристалах СВО. Зауважимо, що дефекти, які утворюються при такій обробці кристалів, аналогічні дефектам радіаційної природи [193].

Забігаючи вперед, зауважимо, що, на відміну від процесів оптичного поглинання, термостимульовані процеси в досліджених кристалах

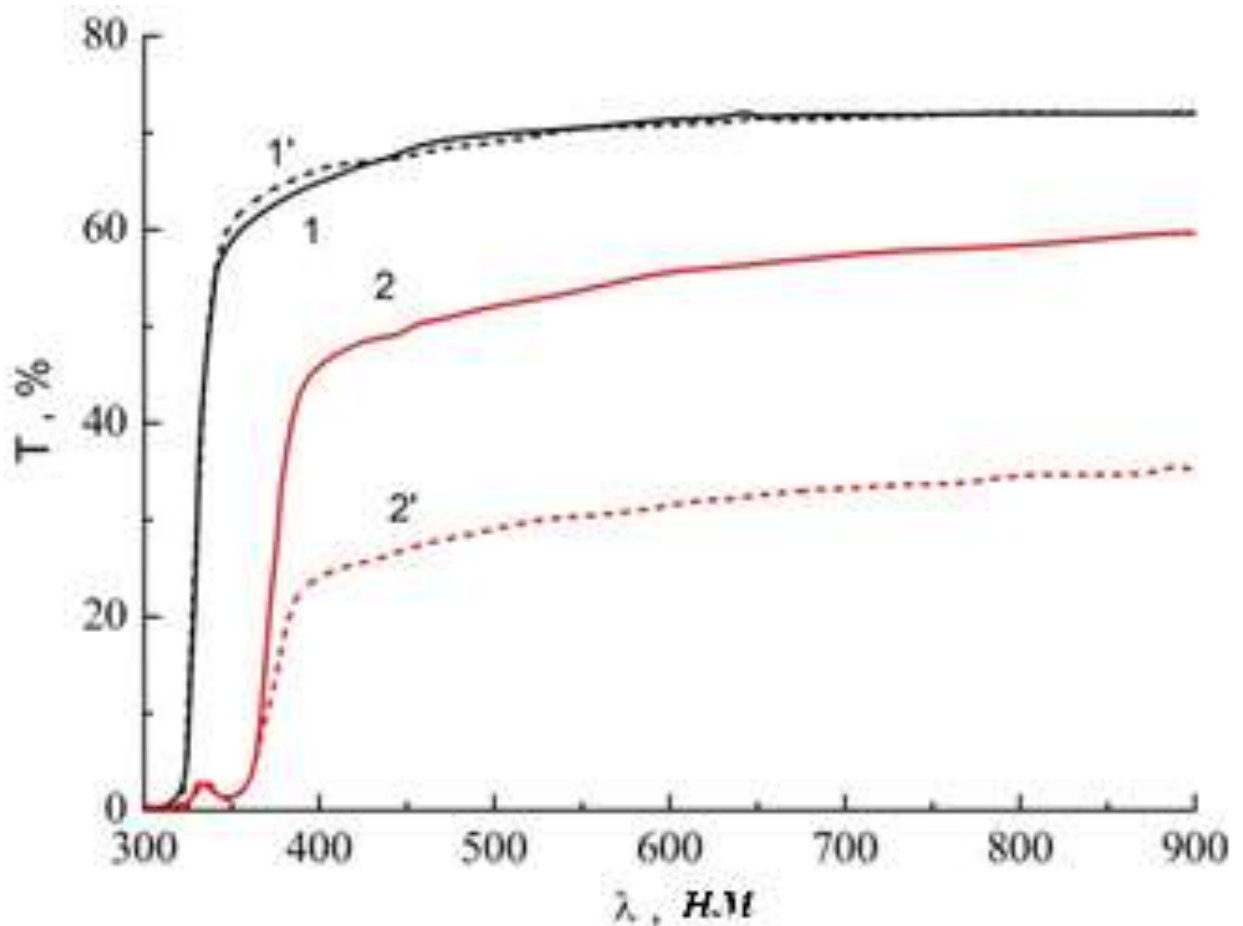
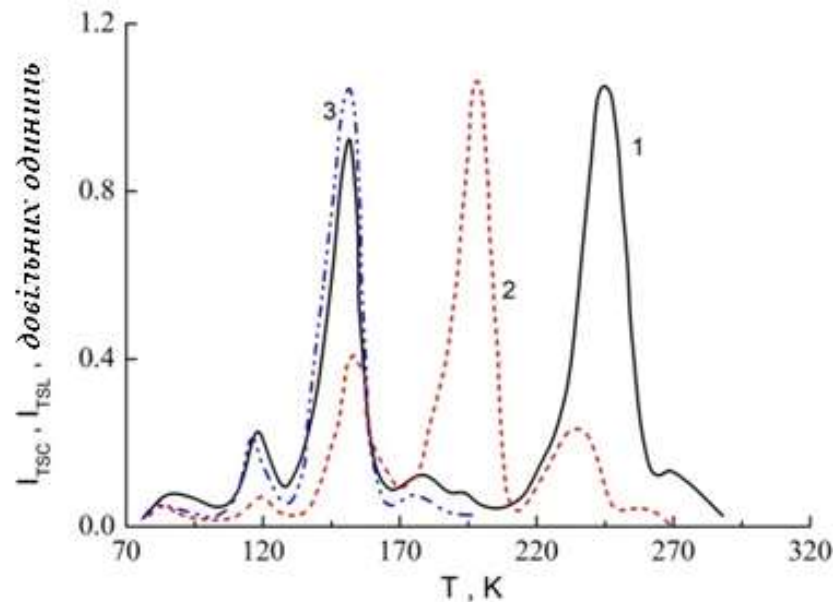
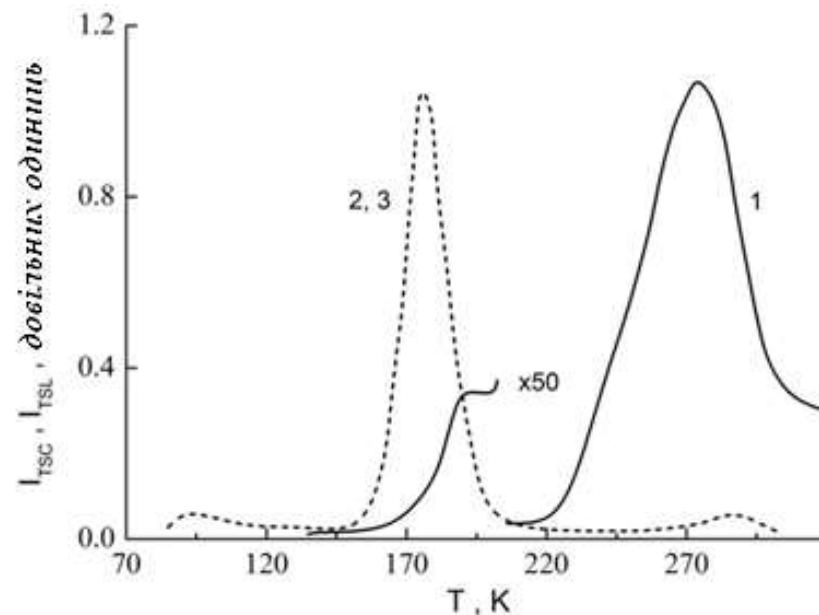


Рис. 4.5 – Спектри пропускання СВО кристалів. 1,1' – без домішки Ві; 2,2' – леговані Ві; 1,2 – перед і 1', 2' – після відпалу у атмосфері водня.

надзвичайно чутливі до точкових дефектів. Так, у дослідженій області температур криві ТСП бездомішкових зразків (рис. 4.6 а) містять шість-сім максимумів. При цьому криві ТСЛ в зазначеній температурній області містять трохи меншу (п'ять – шість) кількість максимумів, що відносяться до



а



б

Рис. 4.6 – Криві ТСП (1) і ТСЛ (2, 3) для нелегованих (а) та легованих Ві (б) кристалів SWO. Криві 2 і 3 для чистих кристалів відповідають Ч та С областям термолюмінесценції.

червоної (Ч) та синьої (С) смуг (у спектральних областях 2 еВ (620 нм) і 2,5 еВ (495 нм), відповідно). Причому в області температур $T < 160$ К домінуючими за інтенсивністю є С – максимуми, а області температур $T = 160 - 230$ К – Ч – максимуми ТСЛ.

Для встановлення природи дефектів, пов'язаних з максимумами кривих ТСП та ТСЛ досліджених кристалів, було визначено відповідні енергії активації E_a . При цьому використовувався метод початкового підйому максимумів. Одержані дані наведено у таблиці 4.2.

Максимуми ТСП, що спостерігаються в області температур $T < 180$ К, співпадають за своїм положенням з максимумами ТСЛ, але тільки для С – області. Тому такі максимуми люмінесценції можна пов'язати з рекомбінаційними процесами за участю основних носіїв заряду (вірогідно, електронів) та «дефектних» центрів. Можливо, ці дефекти виникають під

Таблиця 4.2

Характеристики максимумів ТСП та ТСЛ кристалів СWO

Надлишковий компонент або домішка	ТСП		ТСЛ			
			С – область		Ч - область	
	T, К	E_a , еВ	T, К	E_a , еВ	T, К	E_a , еВ
Номінально чистий	87	—	85	—	94	—
	120	0,44	120	0,44	124	0,34
	150	0,26	150	0,26	152	0,35
	179	0,24	175	0,24	—	—
	200	—	—	—	196	0,49
	245	0,58	—	—	230	0,9
	270	—	—	—	250	—
Легований Ві	—	—	94	—	94	—
	195	—	182	0,45	182	0,45
	276	0,52	290	0,52	290	0,52

Примітка. Прочерки означають відсутність максимуму чи неможливість розрахувати E_a з достатньою точністю зазначеним способом.

дією рентгенівського випромінювання і розташовані у безпосередній близькості від початкових дефектів.

Істотною особливістю кривих ТСЛ (як у С – , так і у Ч – областях) і кривих ТСП за температур $T > 180$ К є слабка кореляція максимумів цих кривих (див. рис. 4.6 а). Тому енергії активації максимумів ТСЛ у Ч – області та ТСП при зазначених температурах суттєво відрізняються між собою (див. таблицю 4.2). На цій підставі можна припустити, що в даному випадку ТСЛ обумовлена випромінювальним захопленням делокалізованих дірок, рухливість яких значно нижча за рухливість вільних електронів. В результаті інтенсивність відповідних (діркових) максимумів ТСП виявляється низькою у порівнянні з електронними максимумами, які дещо зміщені по відношенню до діркових максимумів. Цей висновок не узгоджується з даними роботи [194], в якій, навпаки, максимуми ТСЛ в інтервалі температур 210 – 240 К пояснюються рекомбінацією вільних електронів.

Встановлено, що легування досліджених кристалів атомами Ві зумовлює кардинальні зміни кривих ТСП та ТСЛ (рис. 4.6 б). Зокрема, для зазначених кривих не типові порівняно вузькі максимуми, що спостерігаються на кристалах без домішок (порівняйте частини а і б рис. 4.6). При цьому практично вся світлосума запасається у двох характерних широких максимумах ТСЛ, що спостерігаються при температурах 180 К і 290 К. Причому в цьому випадку домінуючою є смуга світіння 540 нм (2,3 еВ). Відсутня кореляція між максимумами ТСП та ТСЛ. Привертає увагу і той факт, що кількість зазначених максимумів і відповідних їм енергій активації порівняно невелика. Зауважимо, що енергія активації 0,52 еВ є однаковою як для максимумів ТСЛ, так і для максимумів ТСП. Крім того, для максимумів ТСЛ легованих кристалів типова енергія активації 0,45 еВ, яка є однаковою для С – та Ч – областей люмінесценції.

Очевидно, легування зразків CdWO_4 іонами Vi^{3+} призводить до перебудови всієї структури дрібних пасток і центрів світіння, які визначають процеси ТСП та ТСЛ. Про це свідчать: зазначене вище значення (на два-три

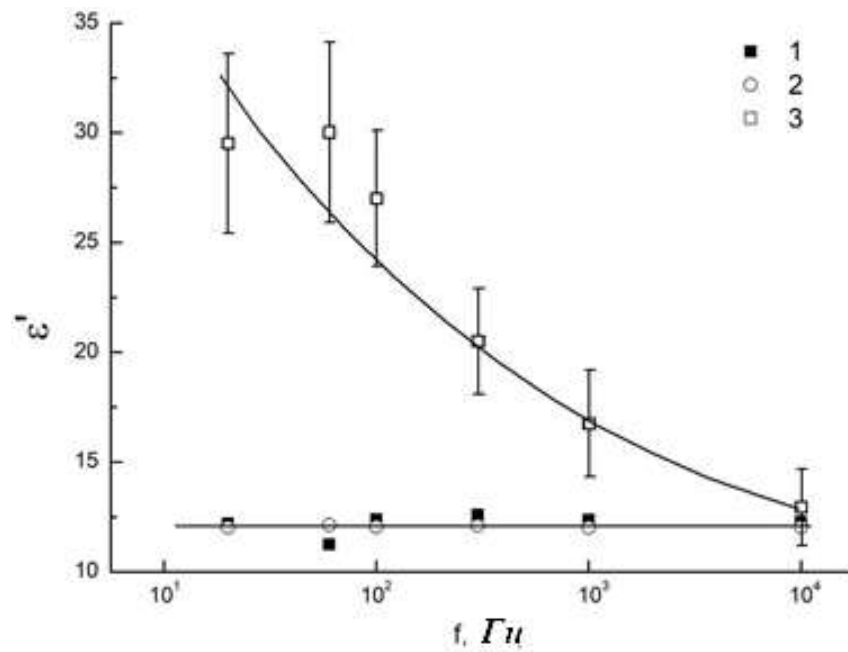
порядки) збільшення інтенсивності ТСП та ТСЛ; відсутність чіткої кореляції між максимумами цих кривих (див. рис. 4.6 б) та висвічування в максимумах ТСЛ одночасно С- та Ч-смуг, що не характерно для люмінесценції номінально чистих зразків.

Особлива роль іонів Bi^{3+} у формуванні описаних властивостей, ймовірно, полягає також в утворенні цими іонами донорно - акцепторних пар, до складу яких входить центр світіння з $E \approx 2,3$ еВ і дрібна пастка з енергією активації 0,45 еВ. Відповідно до цього припущення, максимум ТСЛ при 180 К обумовлений внутрішньоцентровими переходами.

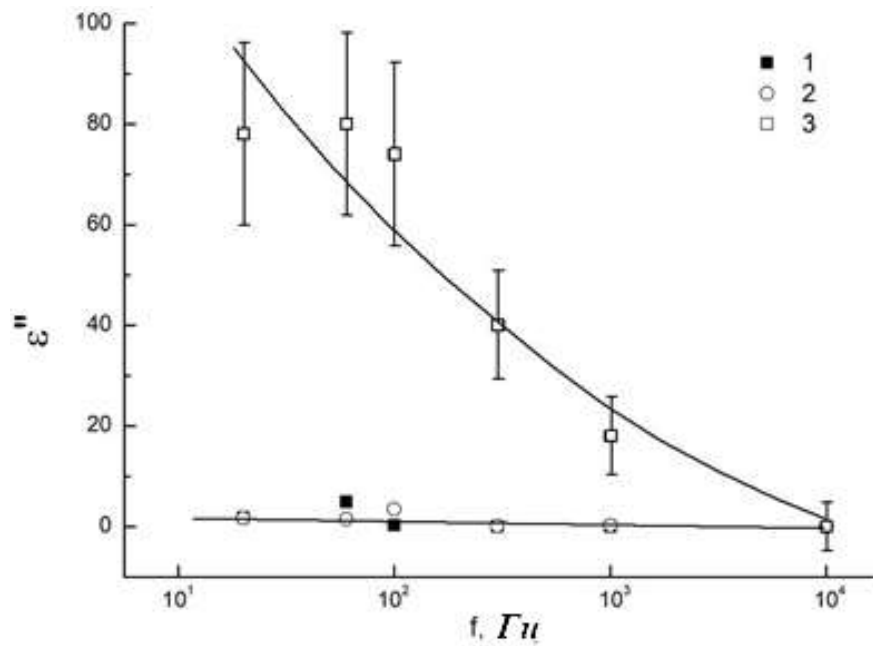
На рис. 4.7 і 4.8 наведено частотні залежності величин ε' та ε'' досліджених кристалів, виміряні до відпалу в атмосфері водню, після відпалу, а також після їх зберігання в нормальних умовах протягом півтора року. З малюнків видно суттєві відмінності кривих $\varepsilon'(f)$ і $\varepsilon''(f)$ в залежності від наявності легуючої домішки, а також передісторії кристалів. Звернемо увагу на відмінність характеру деяких з зазначених залежностей. Так, спочатку обидві частини ε^* нелегованих кристалів практично не змінюються з частотою. При цьому значення $\varepsilon' \approx 14$ узгоджується зі значенням 16 – 18, отриманим у роботі [195] для нелегованих кристалів. Однак дані щодо величини ε'' досліджених кристалів в літературних джерелах відсутні. Питома електропровідність σ досліджених нами кристалів становить близько 10^{-11} Ом см, що на три – чотири порядки більше значень, наведених у зазначеній роботі. Одна з причин такої різниці полягає в тому, що в нашому випадку вимірювання проводилися не в постійному, а змінному електричному полі. При обчисленнях використовувалося відоме співвідношення

$$\sigma = \varepsilon_0 \omega \varepsilon'', \quad (4.1)$$

у якому ε_0 – електрична стала, ω – кругова частота електричного поля.



а

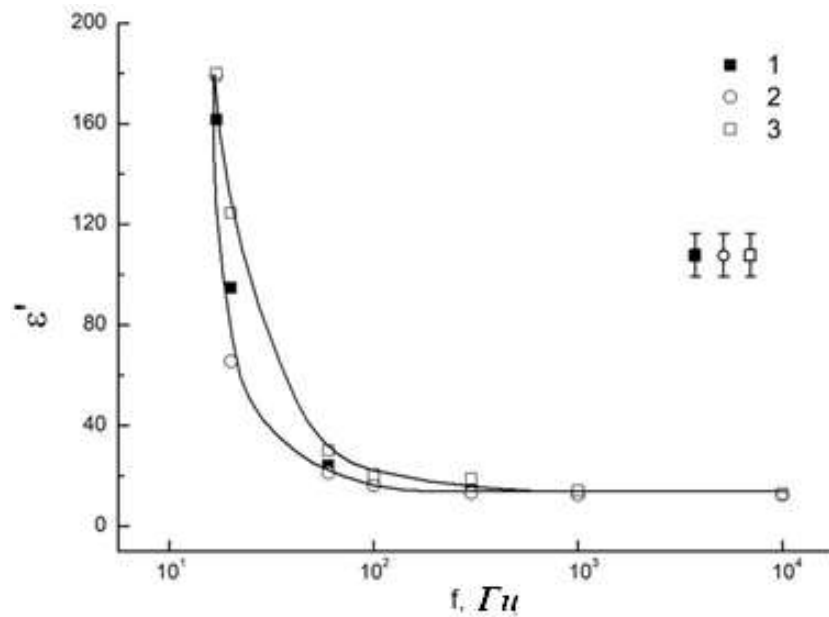


б

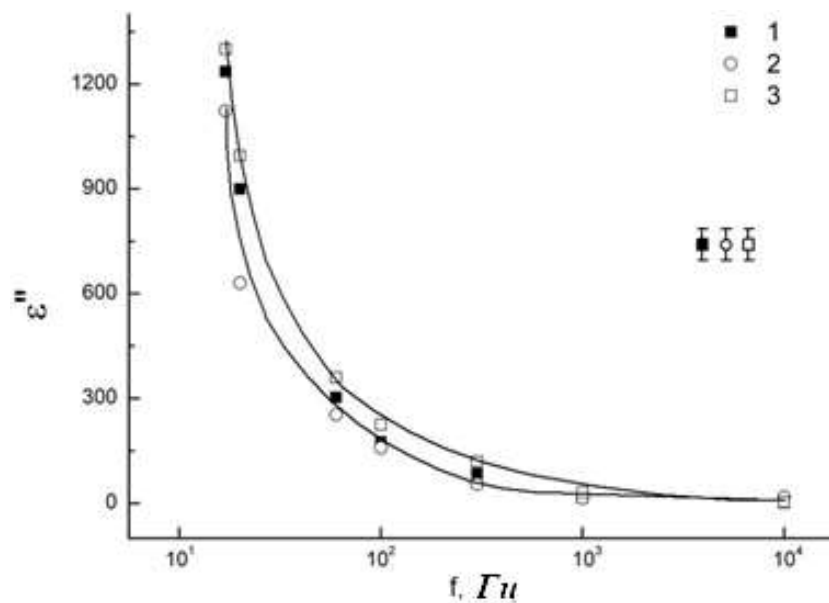
Рис. 4.7 – Частотні залежності дійсної (а) і уявної (б) частин діелектричної проникності кристалів CWO. 1 – до високотемпературного відпау; 2 – після тривалого зберігання; 3 – після відпау.

Використовувались дані для частоти 1 кГц. Важливо, що відпал у водні призводить не тільки до суттєвого збільшення обох частин ε^* , але також до зміни характеру залежності цих величин від частоти (порівняйте криві 1 і 3

рис. 4.7). Разом з тим, в результаті тривалого зберігання кристалів частотна залежність ε'' і особливо ε' стають близькими до початкових.



a



б

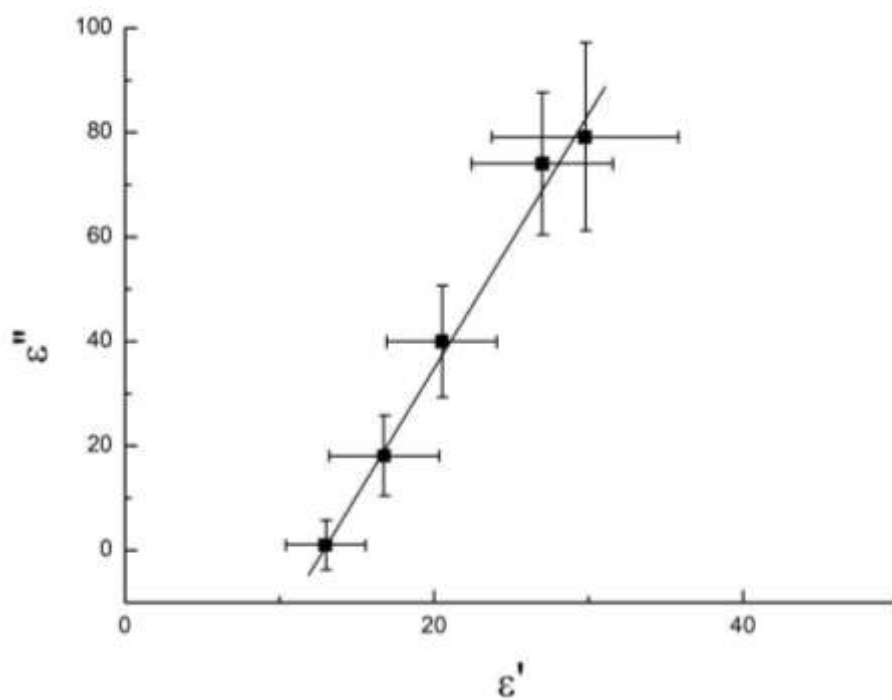
Рис. 4.8 – Частотні залежності дійсної (а) і уявної (б) частин діелектричної проникності кристалів *CWO* легованих *Bi*. 1 – до високотемпературного відпалу; 2 – після тривалого зберігання; 3 – після відпалу.

Відмінною рисою легованих Ві кристалів CWO є сильна частотна залежність обох частин ε^* незалежно від термічної передісторії зразка (див. рис. 4.8). При цьому, як і у випадку нелегованих кристалів, відпал у водні викликає збільшення, а тривале зберігання – зменшення величин ε' і ε'' . Однак ці зміни порівняно невеликі. Підкреслимо, що σ легованих кристалів на 6 – 7 порядків більше, ніж у випадку кристалів нелегованих.

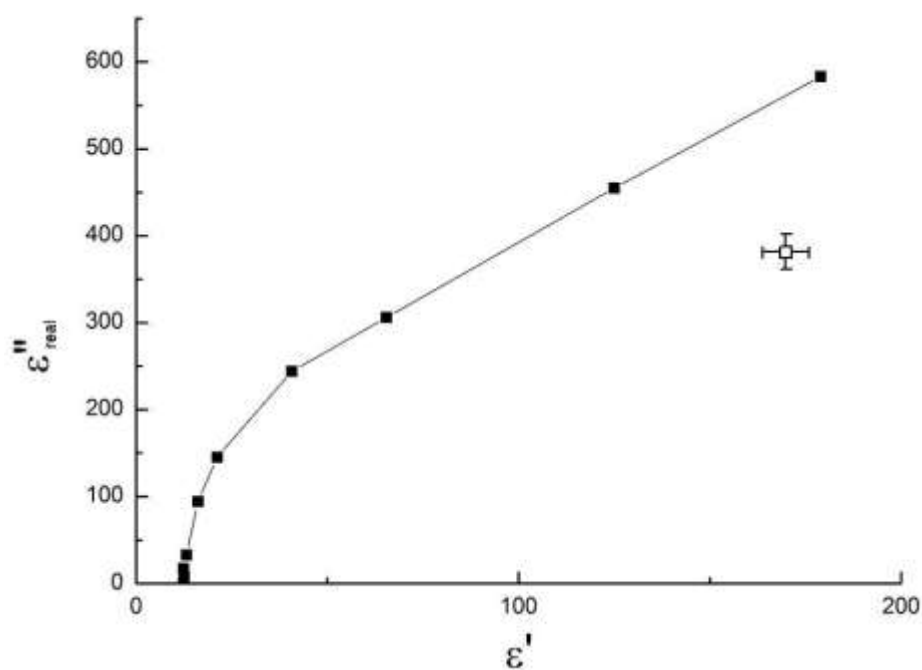
Ключовий момент пояснення сильної залежності від частоти величин ε' і ε'' деяких кристалів CWO у полягає у тому, що в окремих випадках ці залежності в координатах $\varepsilon''(\varepsilon')$, тобто у комплексній площині, містять лінійну ділянку (рис. 4.9). Йдеться про залежності для кристалів, легованих Ві, а також кристалів, не легованих, але підданих відпалу у водні. Зазначену особливість дисперсії ε^* можна пояснити в рамках моделі універсального діелектричного відгуку Джоншера [196]. У цій моделі поляризація кристала під дією змінного електричного поля пов'язується зі стрибками носіїв заряду з одного локалізованого стану до іншого. Поле, що виникло в результаті окремого стрибка, екранується шляхом релаксації ґратки. При цьому справедливе співвідношення

$$\frac{\chi''(\omega)}{\chi'(\omega)} = \frac{W_1}{W_2} = \operatorname{ctg}\left(\frac{n\pi}{2}\right) = \operatorname{const}, \quad (4.2)$$

в якому $\chi'(\omega)$ і $\chi''(\omega)$ – дійсна та уявна частини діелектричної сприйнятливості, W_1 і W_2 – відповідно значення енергії, що витрачається та запасується за один період зміни електричного поля, n – певний параметр. Величина цього параметра залежить від низки факторів: просторового та енергетичного розподілу локалізованих станів, радіусу їх хвильових функцій. У сукупності перелічені чинники визначають мультиплетність стрибків, тобто кількість ланок у ланцюжку стрибків [125, 197]. Причому меншому



а



б

Рис. 4.9 – Типові діаграми Коул-Коула для нелегованих та відпалених (а) і легованих Ві (б) кристалів СВО.

значенню n відповідає більша мультиплетеність стрибків. Зроблені оцінки показали, що для нелегованих та легованих кристалів СВО величина цього параметра становить 0,1 та 0,2 відповідно.

Природно припустити, що внаслідок відпалу у водні концентрація власних дефектів, зокрема вакансій кисню V_o , в нелегованих кристалах CWO зросла настільки, що ці дефекти утворили кластери. Причому деякі з дефектів у складі кластера відрізняються один від одного зарядовим станом і, як наслідок, енергією активації. Так, наприклад, можливе формування кластерів WO_{3-x} , які утворюються при відновленні вольфраму до п'ятивалентного стану після відпалу в водні. Це припущення узгоджується з зазначеним вище зниженням пропускання у видимій області після відпалу, що обумовлено утворенням центрів розсіювання, а також наявністю декількох типів центрів, відповідальних за ТСЛ з різною енергією активації. Тому під дією створеного в кристалі електричного поля носії заряду здійснюють стрибки між дефектами в межах кластеру, що проявляється в поляризації кристала. Причому при фіксованій коловій частоті поля ω найбільший внесок у поляризацію вносять саме ті кластери, переміщення носіїв в межах яких відбувається за час, що близький до напівперіоду поля $\sim(\omega)^{-1}$. Тривале зберігання на повітрі, безумовно, призвело до зниження концентрації вакансій кисню V_o і, як наслідок, до зникнення утворених з участю них кластерів. У результаті суттєво змінилась залежність величин ε' і ε'' від частоти (див. рис. 4.7), а значення цих величин стали близькими до початкових.

Характерною рисою легованих Ві кристалів CWO є також те, що кластери власних точкових дефектів в них породжені домішковими атомами. Внаслідок цього вакансії V_o , що виникають при відпалі у водні, не мають істотного впливу на розміри кластерів. Це знаходить своє підтвердження у відсутності значного впливу відпалу й подальшого тривалого зберігання на частотні залежності величин ε' і ε'' , а також у відмінності параметра n для легованих і нелегованих кристалів.

Підсумовуючи, можна стверджувати, що пропускання світла у видимій області спектру, процеси низькочастотної електричної поляризації, термостимульованої люмінесценції та електропровідності кристалів $CdWO_4$

визначаються власними дефектами, а також домішковими атомами Ві. При цьому дефекти та легуючі атоми породжують сімейства електронних пасток з різними енергіями активації. У разі високої концентрації дефектів та домішок формуються кластери за їх участю. Електронні стрибки між дефектами та домішками, що входять до складу кластерів, обумовлюють аномально високу поляризуємість кристалів, яка спостерігалась нами вперше [198].

4.3. Вплив механічної обробки на електрофізичні та фотоелектричні властивості кристалів ZnSe та $Cd_{1-x}Zn_xTe$

В попередніх підрозділах показано, що точкові дефекти структури та сформовані ними кластери, як фактор неоднорідності, чинять визначальний вплив на електрофізичні та фотоелектричні властивості широкозонних кристалів $A^{II}B^{VI}$. Додаткові дані щодо закономірностей такого впливу можуть бути одержані шляхом виконання досліджень зазначених властивостей кристалів $Cd_{0,86}Zn_{0,14}Te$ і ZnSe, підданих механічній обробці, при якій також створюються точкові дефекти структури.

4.3.1. Вплив механічної обробки поверхні на енергетичний спектр локалізованих станів в кристалах $Cd_{0,86}Zn_{0,14}Te$ і ZnSe

Перш за все необхідно відзначити, що зміна дефектної структури поверхні при механічній обробці визначається не тільки умовами її виконання, але й пружними характеристиками, а також початковою дефектною структурою оброблюваного кристала. У зв'язку з цим окремий інтерес становить дослідження впливу механічної обробки поверхні на спектральний розподіл діелектричних параметрів кристалів при дії фотозбудження.

При проведенні дослідів отримані сколюванням грані зразків піддавалися різним видам обробки. Здійснюючи вимірювання, на зразок

впливали монохроматичним світлом малої інтенсивності. Підкреслимо, що малі грані зразків також утворили сколюванням по площинах спайності. Саме на ці грані було нанесено електричні контакти. Операції шліфування, полірування та хімічного травлення поверхні виконували за стандартною технологією обробки оптичних елементів. В якості травника застосовували розчин бром у етанолі. У випадку кристалів ZnSe травлення не застосовувалося.

На рисунку 4.10 наведено типові спектральні залежності приростів під дією світла ефективних значень діелектричної проникності $\Delta\varepsilon'_{ef}(\lambda)$ і тангенса

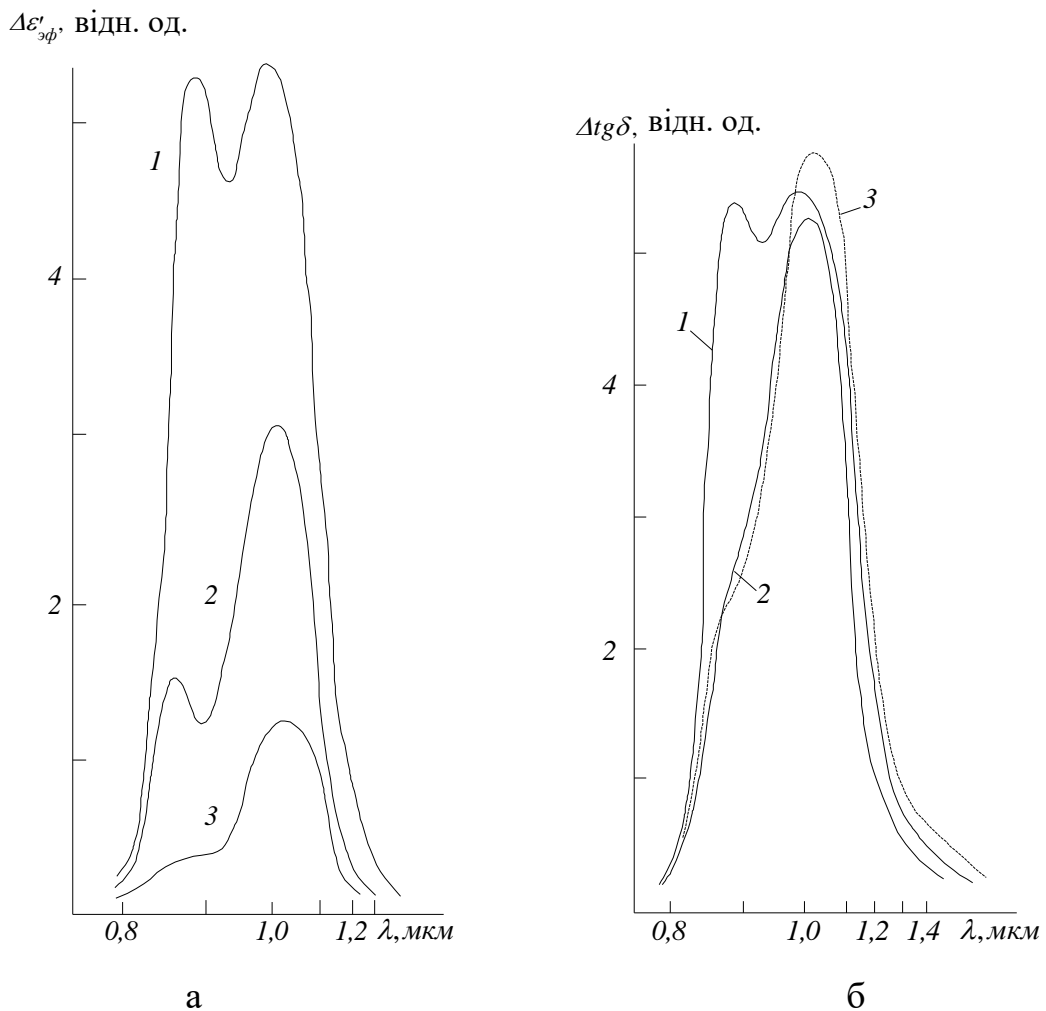


Рис. 4.10 – Спектральний розподіл діелектричної проникності (а) і діелектричних втрат (б) в кристалах $Cd_{0.86}Zn_{0.14}Te$, поверхня яких була послідовно піддана хімічному травленню (1), поліруванню (2) і шліфовці (3).

кута діелектричних втрат $\Delta tg\delta(\lambda)$, отримані після різних видів обробки поверхні кристала $Cd_{0,86}Zn_{0,14}Te$. На залежностях спостерігається перерозподіл висот власного (короткохвильового) і домішкового максимумів на користь першого при переході від шліфованої до полірованої і, нарешті, хімічно травленої поверхні зразка. Відзначимо, що при цьому також спостерігається зсув домішкового максимуму в довгохвильову область.

Характерний для наведених залежностей перерозподіл висот власного та домішкового максимумів може пояснюватись зміною швидкості рекомбінації нерівноважних носіїв по мірі збільшення структурної досконалості приповерхневої області [199 – 201]. Але відзначене зміщення домішкового максимуму, вочевидь, обумовлено зміною дефектної структури в приповерхневій області. Це пояснюється тим, що пластична деформація, яка відбувається при механічній обробці, супроводжується утворенням дислокацій і пов'язаних з ними локалізованих станів [202]. Залишкові пружні напруження в кристалі, очевидно, також сприяють виникненню фотоактивних центрів.

Спричинені механічною обробкою поверхні зміни спектральних залежностей $\Delta\varepsilon'_{ef}(\lambda)$ і $\Delta tg\delta(\lambda)$, кристалів $ZnSe$ якісно подібні описаним для кристалів $Cd_{0,86}Zn_{0,14}Te$.

Енергії фотоіонізації локалізованих станів носіїв в зразках $ZnSe$, отримані після різних обробок поверхні, представлено в таблиці 4.3. З таблиці видно, що механічна обробка чинить істотний вплив на локалізовані стани носіїв з широким спектром енергій. Це підтверджує висловлене вище припущення про причини зсуву домішкового максимуму досліджуваних залежностей в результаті механічної обробки. Мабуть даний вплив також призводить не лише до перерозподілу залишкових пружних напружень і руху дислокацій в кристалі, але й до утворення нових дефектів структури.

Отже механічне шліфування та полірування чинять визначальний вплив на спектральний розподіл діелектричної проникності та діелектричних втрат в кристалах $ZnSe$ і $Cd_{0,86}Zn_{0,14}Te$. В основі цього впливу, вочевидь,

лежить зміна дефектної структури й внутрішніх фізичних полів і, як наслідок, енергетичного спектра локалізованих станів носіїв в кристалах.

Таблиця 4.3.

Енергії фотоіонізації локалізованих станів носіїв в кристалах ZnSe, підданих різним видам механічної обробки.

Скол	Полірування	Шліфування
E_i , eV	E_i , eV	E_i , eV
-0,11		
-0,09		
	-0,08	
		-0,07
	-0,05	
-0,04		
		-0,01
0,02		
	0,04	
		0,16
	0,18	
0,22		0,22
	0,23	
		0,27
	0,32	
		0,34
	0,37	
0,40		
		0,42
	0,43	
		0,46
0,47		
	0,48	

4.3.2. Зміни діелектричних властивостей кристалів $\text{Cd}_{0,86}\text{Zn}_{0,14}\text{Te}$, викликані зосередженим деформуванням

Дослідження пластичного деформування під дією зосередженого навантаження дозволяють отримувати важливі відомості про поведінку ансамблів дислокацій, смуг ковзання і двійникування в кристалах різного складу [203, 204]. Вочевидь, такі дефекти структури визначають особливості

кристалів як неоднорідних систем. Істотна роль в зазначених дослідженнях відводиться визначенню характеристик складного напружено-деформованого стану зразка в областях його навантаження, що традиційно виконується методами фотопружності або аналізу розподілу дислокаційних розеток. Однак застосування цих методів може суттєво ускладнюватись оптичною анізотропією кристала, або особливим характером розподілу дислокацій. У зв'язку з цим становить інтерес дослідити зміну локальних значень електрофізичних параметрів кристала, що викликана його зосередженим механічним навантаженням.

У наших дослідженнях застосовувалися кристали $\text{Cd}_{0,86}\text{Zn}_{0,14}\text{Te}$ у формі пластини ($8 \times 10 \times 15$ мм), які були отримані сколюванням (площина (110)). В якості індентора використовували сталевий конус. Сила, що прикладалася до нього, становила 50 гс. Розподіл залишкових пружних напружень в області локального навантаження зразка визначали за допомогою поляризаційного мікроскопа, забезпеченого CCD-камерою. Поляризаторами слугували призми Аренса. Розподілу в зразку ефективних значень діелектричної проникності ε'_{ef} і тангенса кута діелектричних втрат $\text{tg}\delta_{ef}$ досліджували при низькій частоті електричного поля методом, в якому використовується система з нерухомого плаского і рухомого сферичного електродів.

На рисунку 4.11 показано зображення в проходячому ІЧ випромінюванні області одного з досліджених кристалів $\text{Cd}_{0,86}\text{Zn}_{0,14}\text{Te}$, підданій локальному механічному навантаженню. Там же вказано напрямок переміщення електрода при дослідженні електрофізичних властивостей зразка.

З рисунка видно, що для кожної з локальних областей характеристики пластичного деформування істотно розрізняються одна від одної. При цьому спостерігаються різні форми відбитків, картини мікротріщин, що виникли, і двозаломлення. Відзначимо також спостереження в окремих областях полярного розподілу мікротріщин.

На рисунку 4.12 наведені зображення в поляризованому ІЧ випромінюванні відбитків, характерних для досліджених кристалів. Ці

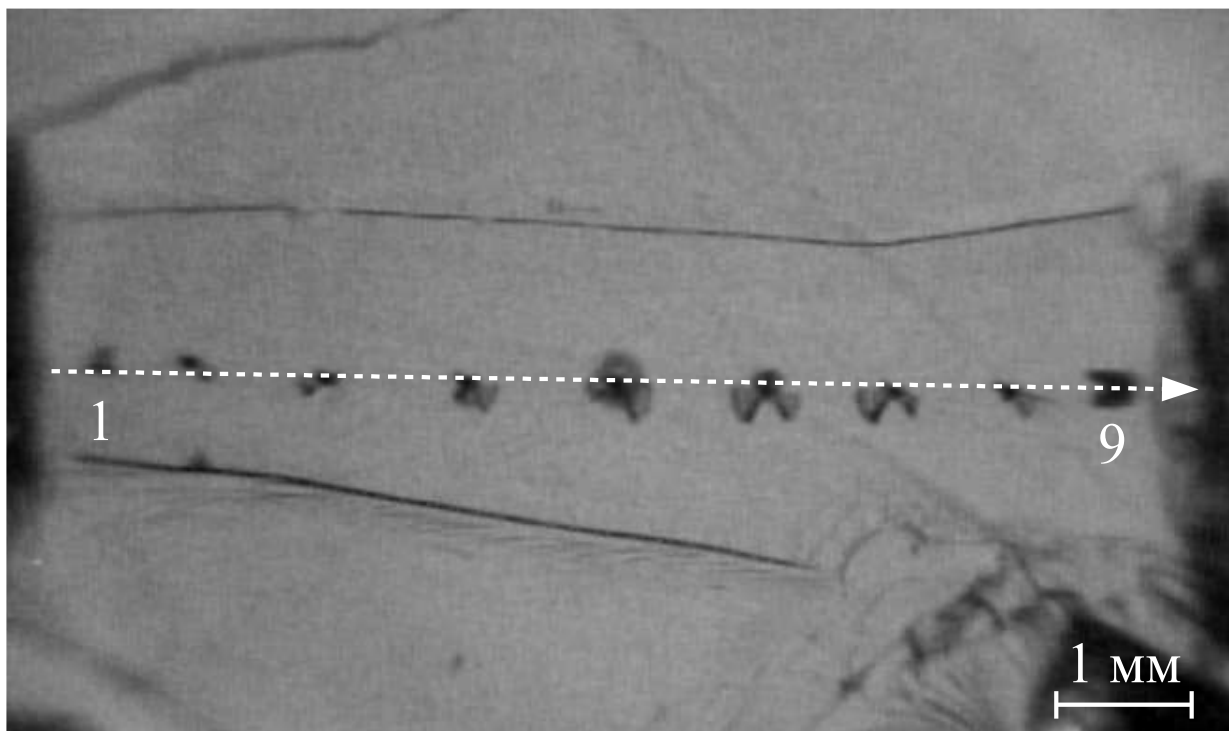


Рис. 4.11 – Зображення кристалу $Cd_{0,86}Zn_{0,14}Te$ в проходячому ІЧ випромінюванні. Цифрами 1 і 9 позначені перша і остання області деформування.

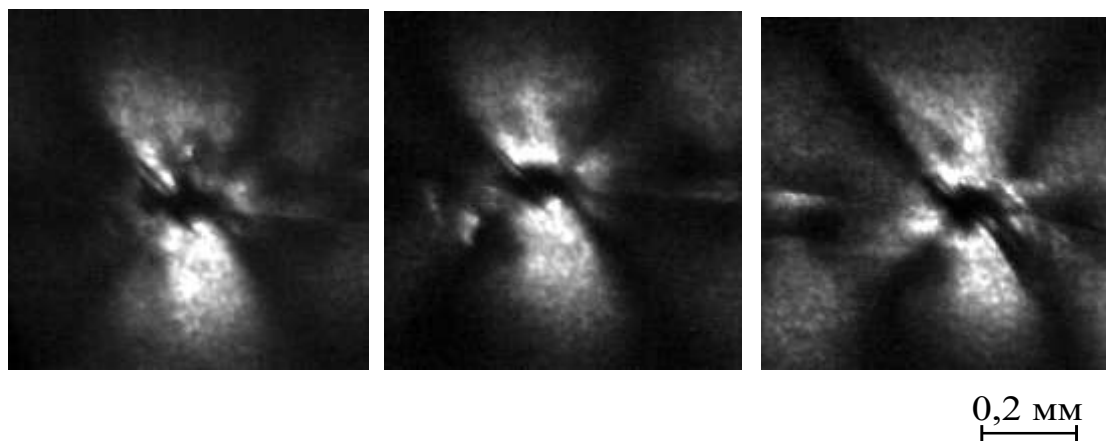
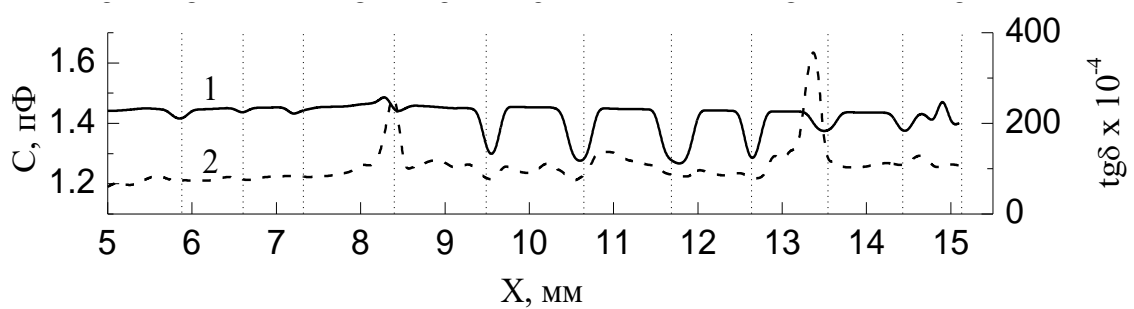


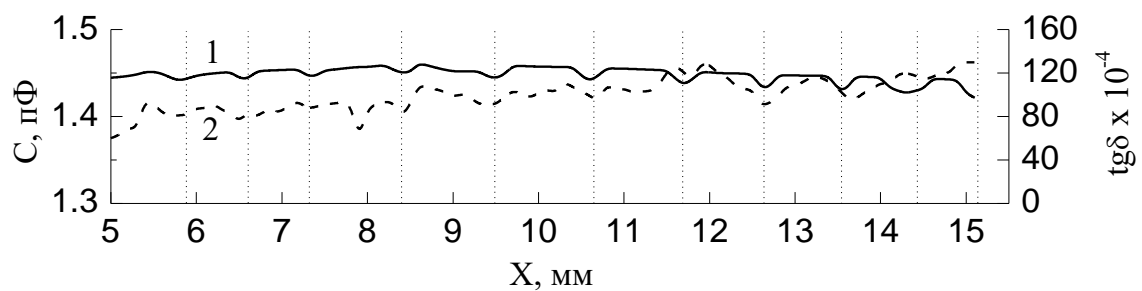
Рис. 4.12 – Зображення в поляризованому ІЧ випромінюванні характерних відбитків, що виникли при локальному навантаженні кристала $Cd_{0,86}Zn_{0,14}Te$.

зображення також демонструють відмінності для відбитків картин подвійного променезаломлення і, відповідно, локального механічного деформування зосередженим навантаженням зразка.

Зміни електрофізичних параметрів локальних областей кристала, зумовлені зазначеним навантаженням, тісно пов'язані з неоднорідністю відповідних властивостей усього зразка і тому можуть досліджуватися за допомогою згадуваної системи з плоского та сферичного електродів. В наших дослідах переміщення рухомого (сферичного) електрода виконували уздовж лінії, показаної на рис. 4.11. Отримані при цьому координатні залежності електроємності і тангенса кута діелектричних втрат системи електроди-зразок показані на рис. 4.13. Звертає на себе увагу наявність в цих



а



б

Рис. 4.13 – Координатні залежності C (1) і $\text{tg}\delta$ (2) для системи електроди–зразок, виміряні після механічного навантаження (а) і по закінченні доби (б).

$$f = 10 \text{ кГц.}$$

залежностях ділянок, пов'язаних з локальним деформуванням зразка. Ця особливість координатних залежностей досліджених величин узгоджується зі спостереженням в поляризованому світлі характерних картин подвійного променезаломлення в областях, підданих локальному деформуванню.

Добре відомо, що залишкові напруження в кристалі, створені в результаті зовнішнього механічного впливу, спонтанно релаксують. Саме цим, на наш погляд, пояснюється зміна координатних залежностей C і $tg\delta$ системи електродів зі зразком, що спостерігається по закінченню доби після локального деформування зразка (пор. рис. 4.13 *a* і *б*).

Таким чином, викладені результати свідчать про визначальний вплив залишкових напружень і деформацій, створених при локальному деформуванні, на електрофізичні властивості досліджених кристалів. На цій підставі можна стверджувати, що й залишкові напруження та деформації, породжені дефектами структури та неоднорідностями ростової природи визначають неоднорідний стан кристалів типу CdZnTe і чинять суттєвий вплив на їх електрофізичні властивості.

4.4 ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 4

1. Легування атомами Cr з концентрацією 10^{18} см⁻³ чинить суттєвий вплив на низькочастотні діелектричні властивості вирощених з розплаву кристалів ZnSe. Важливо, що при цьому суттєво послабляється крупномасштабна неоднорідність властивостей і знижується, в порівнянні з нелегованими кристалами, рівень діелектричних втрат. Ці особливості діелектричних властивостей кристалів пов'язані з домінуючим впливом легуючих атомів на утворення асоціатів точкових дефектів при кристалізації з розплаву.
2. Легування атомами Ві з концентрацією 10^{-3} мас.% кристалів CdWO₄ зумовлює кардинальні зміни їхніх оптичних та електрофізичних властивостей. При цьому властивості як легованих, так і не легованих

кристалів визначаються дефектами, що породжують сімейства електронних пасток з різними енергіями активації. У разі високої концентрації дефектів, зумовленою відпалом кристалів у водню, або легуванням формуються кластери дефектів. Електронні стрибки між ними спричиняють аномально високу поляризуємість кристалів, яка спостерігалась нами вперше.

3. Неоднорідність електрофізичних та фотоелектричних властивостей, створена локальним деформуванням кристалів CdZnTe та ZnSe, визначається не лише створеними такою дією дефектами та пружними полями, але й початковими дефектами. З часом відбувається релаксація системи дефектів та механічних полів.

Результати, викладені у розділі 4, опубліковано у роботах: [117], [191], [192], [198].

РОЗДІЛ 5
ВПЛИВ ЕЛЕКТРОМАГНІТНОГО ВИПРОМІНЮВАННЯ НА
ЕЛЕКТРОФІЗИЧНІ ТА ФОТОЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ
КРИСТАЛІВ А^{IV}В^{VI}

В сучасній фізиці при дослідженні фотоелектричних властивостей кристалічних середовищ використовують електромагнітне випромінювання, енергія фотонів якого знаходиться в надзвичайно широкому діапазоні: від сотих долів еВ до десятків МеВ. При цьому принципове значення має відокремлення оборотних змін електрофізичних величин від необоротних. Результати чисельних досліджень свідчать про те, що необоротні зміни зазначених величин усе більш виразно проявляються зі збільшенням енергії фотонів. Цей факт пояснюється тим, що поглинання кристалічним середовищем більш енергетичних фотонів може спричинити не лише зміну зарядового стану атомів, але й утворення нових дефектів структури або зміну складу та характеристик власних дефектів структури. Зазначимо у цьому зв'язку, що різноманіття дефектів структури є характерною ознакою неоднорідних та негомогенних кристалічних систем.

У цьому розділі спершу розглянуто електрофізичні властивості зазначених систем у відсутності ефектів необоротності. Далі розглянуті саме необоротні зміни зазначених властивостей, зумовлені дією на кристалічні системи електромагнітного випромінювання з різною енергією фотонів.

5.1. Вплив електромагнітного випромінювання на електрофізичні та фотоелектричні властивості неоднорідних та негомогенних кристалічних систем без ефекту незворотності

5.1.1. Вплив світла та рентгенівського випромінювання на електрофізичні властивості композитів на основі кристалів $Cd_{1-x}Zn_xTe$ та $ZnSe$

Незважаючи на те, що композиційні матеріали давно відомі та знайшли широке застосування у різних галузях техніки, такі матеріали продовжують привертати увагу вчених та спеціалістів-практиків як об'єкти зі штучно створеною негомогенністю. Більше того, у останні роки спостерігається стрімке розширення типів композитів та областей їх практичного застосування. Однією з головних причин цього у випадку композитів для потреб електронної техніки, виготовлених на основі кристалів напівпровідників, є можливість змінювати в широких межах сукупну поверхню кристалітів а відтак вплив поверхневих електронних станів на процеси в електричних полях. Зазначимо, що в зв'язку з цим існує особливий інтерес до композитів на основі кристалів $Cd_{1-x}Zn_xTe$ і $ZnSe$, які знаходять широке застосування у детекторах іонізуючого випромінювання. Разом з тим, область застосування останніх кристалів може бути значно розширена шляхом створення на їх основі композитних матеріалів.

5.1.1.1. Виготовлення композиційних матеріалів. Технологія виготовлення досліджених композиційних матеріалів включає: отримання фракцій кристалів $A^{II}B^{VI}$, що виконують роль наповнювача, підготовку оснастки для надання композиційному матеріалу необхідних форм і розмірів, приготування епоксидної смоли з наповнювачем і нарешті полімеризацію композитів. Коротко зупинимося на кожній із цих складових технології.

Кристали були отримані з фрагментів кристалічних злитків ZnSe та $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$, що володіли найбільшою фотопровідністю. Фрагменти також володіли високим питомим електроопором (не менше 10^9 Ом см). На особливу увагу заслуговує характерний розмір кристалітів d . Річ у тім, що зі зменшенням d в певних межах, вочевидь, посилюється вплив приповерхневих електронних станів на електронні процеси. Однак, достатньо велике значення зазначеної величини необхідно для того, щоб нерівноважні електрони, володіючи значно більшою рухливістю, ніж нерівноважні дірки, встигли за половину періоду електричного поля переміститися на відстань $\approx d/2$, приймаючи участь в об'ємно – зарядній поляризації. Оскільки середня напруженість електричного поля залежить від умов досліду, то оптимальне значення d може бути визначено лише дослідним шляхом. У наших експериментах використовували кристаліти $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ зі значеннями $d_1 = 130$ мкм та $d_2 = 370$ мкм.

Для отримання кристалітів фрагменти злитка подрібнювали у фарфоровій ступі, а потім розділяли за вказаними значеннями d за допомогою спеціально виготовлених ситечок. Середній розмір їх комірок визначали за допомогою растрового електронного мікроскопа РЕМ-106.

Використовували оснастку, що складалась з трьох частин, які жорстко з'єднувались між собою.

Головна умова, з якої виходили при виборі епоксидного клею, – кімнатна температура затвердіння та мінімальне забруднення кристалітів напівпровідника. Ці умови продиктовані необхідністю виключити нагрівання кристалітів ZnSe та $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$, оскільки підвищення температури, як відомо з практики, може спричинити необоротну зміну системи власних дефектів та, відповідно, електрофізичних та фотоелектричних властивостей матеріалів. До такої зміни властивостей, природно, призводять забруднення кристалітів домішками з полімерної матриці.

Тому в наших дослідах застосовувалася епоксидна смола холодного затвердіння LH288, яка має низьку горючість, але високу хімічну стійкість.

Важливе значення при полімеризації суміші смоли з затверджувачем має об'єм та форма технологічної посудини, в якій протікає дана реакція. Справа в тому, що реакція полімеризації має ендотермічний характер. Надмірне підвищення температури небажане з вищевказаної причини, а також з міркувань оптимальної тривалості подальших операцій виготовлення композиційних матеріалів. У наших експериментах об'єм і форма технологічної посудини для перемішування композиту були визначені дослідним шляхом з урахуванням впливу на в'язкість суміші мікрокристалів $Cd_{1-x}Zn_xTe$, введених у суміш у ваговому співвідношенні 1:10. Затверджувач був доданий до компаунду в об'ємному співвідношенні 10:4. Прийнятні результати були отримані при використанні зазначеної посудини об'ємом 200 мл у формі циліндра зі співвідношенням довжини та діаметру 1,5:1.

Після ретельного перемішування всіх компонентів компаунду, розчин заливався в технологічну оснастку та проводилася її жорстка фіксація. Охолодження композиційного матеріалу відбувалося за нормальних умов протягом доби. Вилучені з оснастки зразки показано рис. 5.1 а.

Крім того дослідження виконували на зразках композиційного матеріалу на основі кристалів $ZnSe$ з використанням каучуку в якості зв'язуючого. Ці композити було виготовлено в НПО «ІСМА» (м. Харків) як це описано в роботі [191].

Особливістю отриманих нами композитів є неоднорідний розподіл кристалітів $CdZnTe$ у напрямі сили тяжіння.

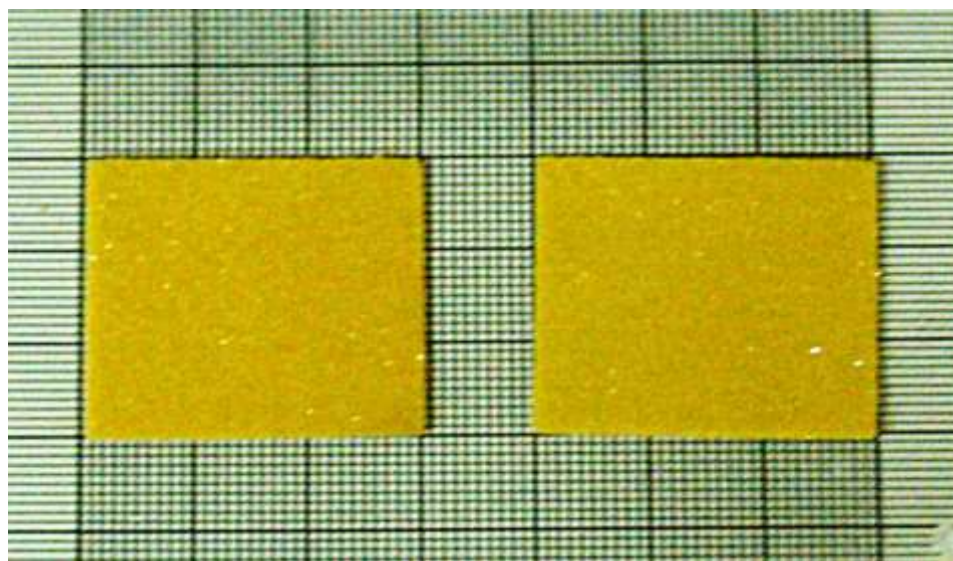
Зазначена особливість отриманих композитів, очевидно, визначається порівняно високою ($\sim 8 \text{ г/см}^3$) щільністю кристалітів. Однак, їх неоднорідний розподіл все ж не впливає на здатність цих матеріалів служити основою фотосенсорів.

Усього було виготовлено три серії зразків: вихідні, що не містять кристалітів напівпровідників (позначені символом І), зразки серій D_1 та D_2 , які отримані з використанням кристалітів із зазначеними вище характерними

розмірами d_1 та d_2 відповідно. Кількість зразків у кожній секції складала 5 одиниць.



a



б

Рис. 5.1 – Зразки композиційних матеріалів на основі кристалів $Cd_{1-x}Zn_xTe$ (а) та кристалів $ZnSe$ (б).

5.1.1.2. Результати дослідження композиційних матеріалів на основі кристалів $Cd_{1-x}Zn_xTe$. Епоксидна смола в якості матриці становить особливий інтерес при створенні фоточутливих композитів. Справа в тім, що

в цьому матеріалі вдало поєднуються електричні, механічні та хімічні властивості. Тому виготовлені з використанням такої смоли композити можна легко інтегрувати у конструкції різноманітних технічних виробів, включаючи вироби авіаційно-космічного призначення.

На рис. 5.2 показані частотні залежності дійсної та уявної частин комплексної діелектричної проникності композитів на основі кристалів $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ різного характерного розміру. Як видно з графіків, введення в матрицю з епоксидної смоли кристалітів зазначеного складу істотно впливає на досліджені електрофізичні величини. Привертає увагу характерна для величини ε'' ділянка швидкого зменшення в інтервалі частот 10 – 100 Гц. Очевидно, ця ділянка тісно пов'язана з внеском у діелектричні втрати омичної (наскрізної) провідності, яка описується співвідношенням

$$\varepsilon'' = \frac{\sigma}{2\pi\varepsilon_0 f}, \quad (5.1)$$

де ε_0 – електрична стала, σ - питома об'ємна електропровідність.

В таблиці 5.1 для різних частот електричного поля для матриці та композитів наведено темнові значення тангенса кута діелектричних втрат $\text{tg}\delta$, зміни цієї величини та зміни дійсної частини комплексної діелектричної проникності $\Delta\varepsilon'$ під дією немонахроматичного підсвічування. Можна дійти висновку, що у випадку зразків матриці зміни зазначених величин незначні. Звертає також на себе увагу збільшення з частотою $\Delta\varepsilon'$, яке більш виражене для композитів з більшим розміром кристалітів. Це – особливий результат, адже в наших дослідках і в чисельних літературних джерелах у випадку кристалів величина $\Delta\varepsilon'$ завжди зменшується з частотою.

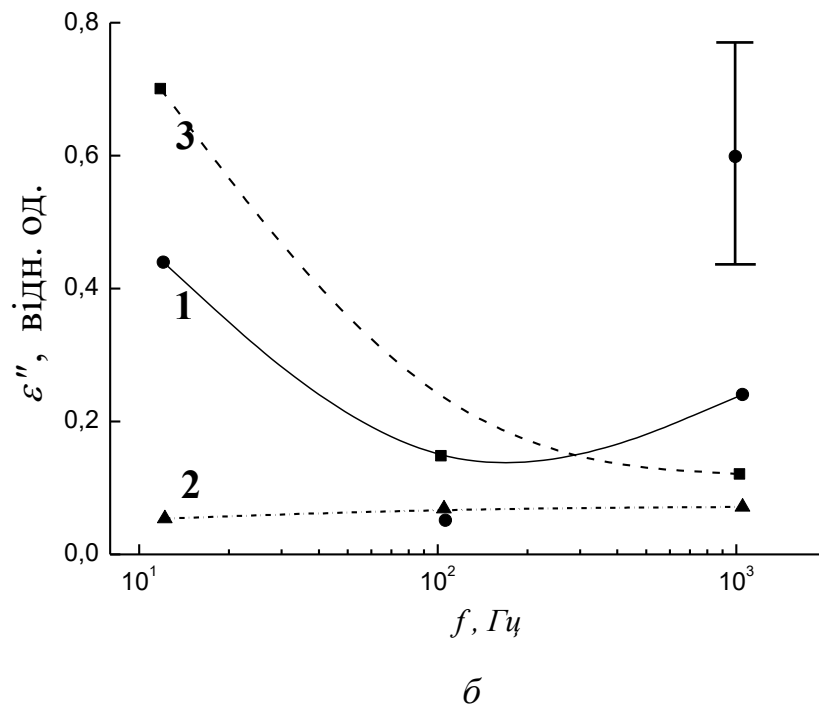
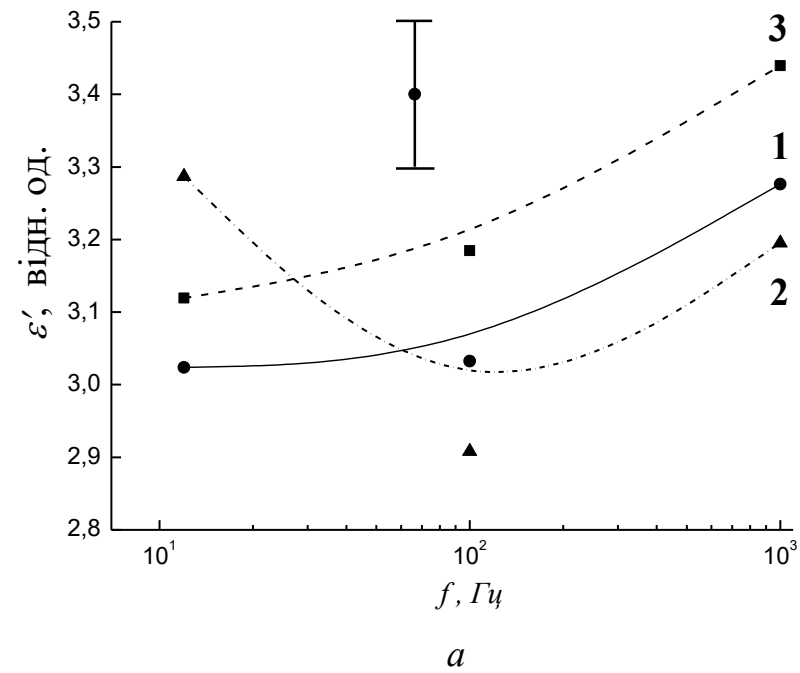
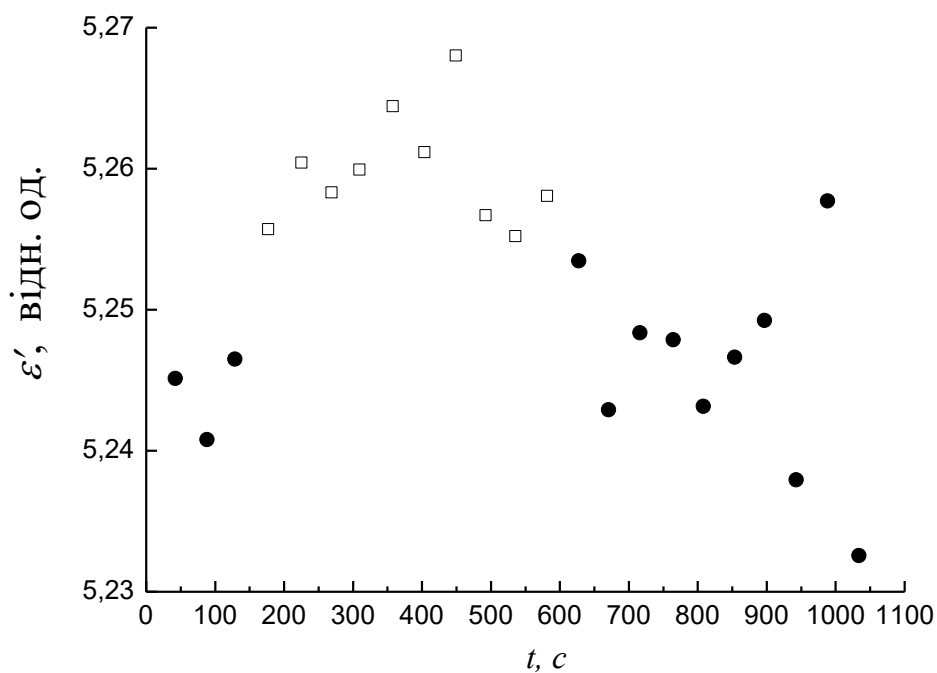
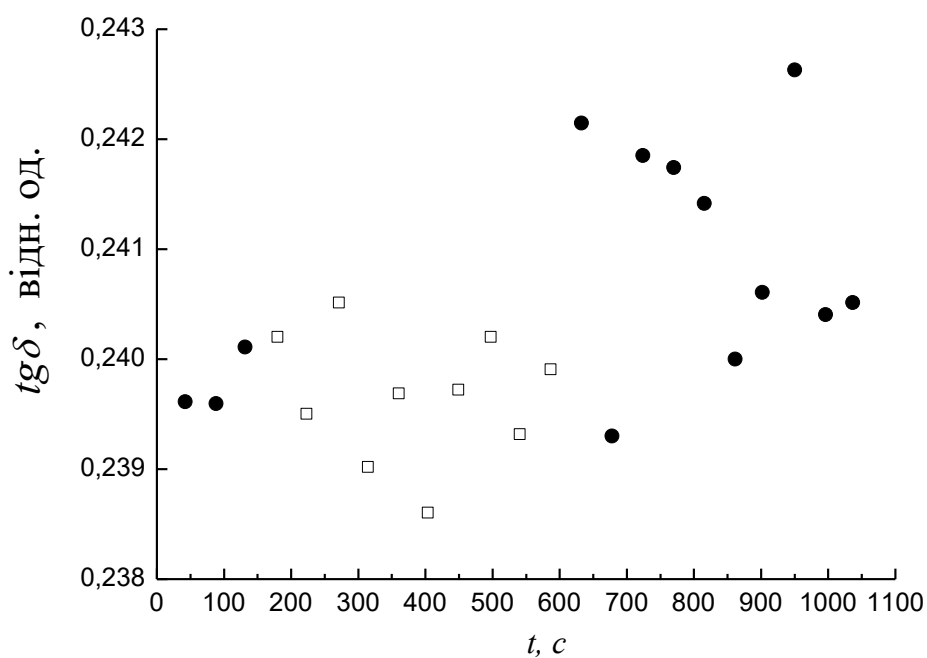


Рис. 5.2 – Частотні залежності дійсної ε' (а) та уявної ε'' (б) частин діелектричної проникності композиційних матеріалів на основі епоксидної смоли, що не містять кристалітів $Cd_{1-x}Zn_xTe$ та з кристалітами розмірами d_1 та d_2 (криві 1 – 3 відповідно).

Інерційність змін ε' і $tg\delta$ матриці та композиційного матеріалу характеризують рис. 5.3 та 5.4. На цих малюнках наведено зміни



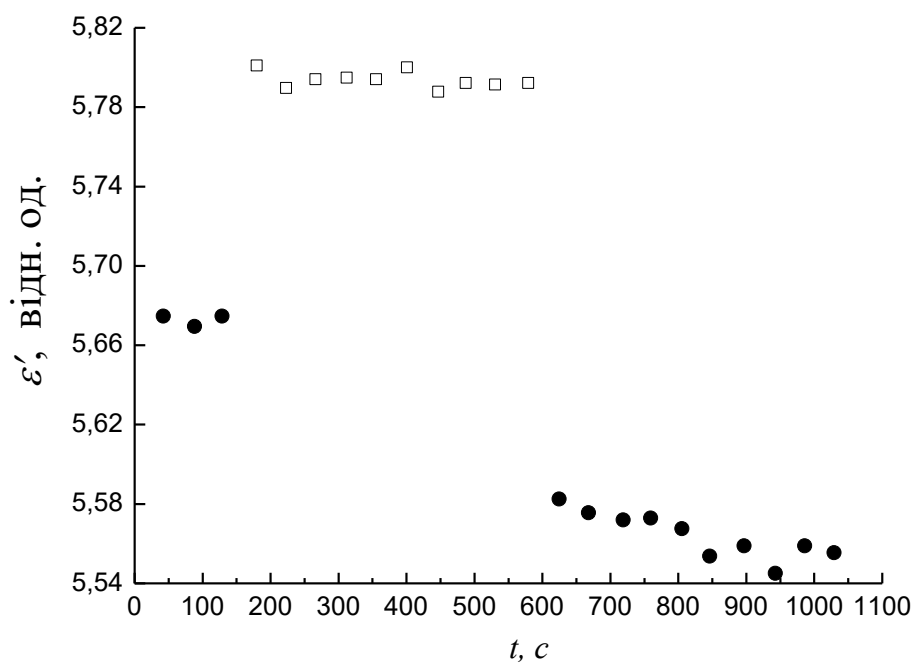
a



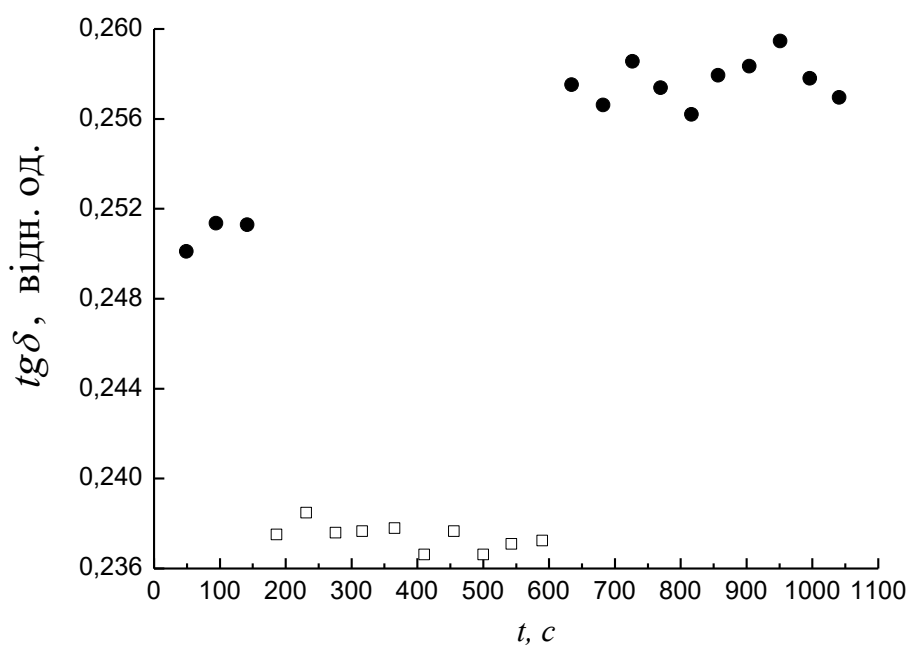
б

Рис. 5.3 – Часові залежності дійсної частини діелектричної проникності ε' (а) та тангенса кута діелектричних втрат $\text{tg}\delta$ (б) матриці з епоксидної смоли при впливі періодичних імпульсів білого світла.

досліджених величин при впливі на зразок «імпульсу» білого світла. Вочевидь, зміни ε' і $\text{tg}\delta$ несуттєві у разі матриці, що узгоджується з даними



а



б

Рис. 5.4 – Часові залежності дійсної частини діелектричної проникності ϵ' (а) та тангенса кута діелектричних втрат $tg\delta$ (б) композиційного матеріалу з наповнювачем складу $Cd_{1-x}Zn_xTe$ при впливі періодичних імпульсів білого світла.

таблиці 5.1. Проте у випадку композиційних матеріалів зміни зазначених величин за тих самих умов перевищують рівень флуктуацій і відбуваються за

Частотні залежності діелектричних параметрів матеріалу матриці та композиційних матеріалів на основі кристалів $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$

Зразки	Частота, Гц							
	10^2		10^3		10^4		10^5	
	$\Delta\varepsilon'_{ef}$	$\Delta\varepsilon''_{ef}$	$\Delta\varepsilon'_{ef}$	$\Delta\varepsilon''_{ef}$	$\Delta\varepsilon'_{ef}$	$\Delta\varepsilon''_{ef}$	$\Delta\varepsilon'_{ef}$	$\Delta\varepsilon''_{ef}$
Матриця	≈ 0	≈ 0	0,03	$-1 \cdot 10^{-4}$	0,001	$-9 \cdot 10^{-4}$	-0,03	$-4 \cdot 10^{-4}$
Композит з кристалітами розміром d_1	≈ 0	≈ 0	0,13	$-44 \cdot 10^{-4}$	0,26	$-27 \cdot 10^{-4}$	0,51	$-15 \cdot 10^{-4}$
Композит з кристалітами розміром d_2	≈ 0	≈ 0	0,23	$-134 \cdot 10^{-4}$	0,55	$-39 \cdot 10^{-4}$	0,55	$-5 \cdot 10^{-4}$

проміжок часу порядку одиниць секунд. Досить мала інерційність змін досліджених величин ε' і $\text{tg}\delta$ свідчить про перспективність створення сенсорів на основі зазначених вище композитів.

На відміну від діелектричних властивостей, оптичні властивості досліджених композитів залежать від наповнювача (кристалітів напівпровідника). Про це свідчать наведені на рис. 5.5 та 5.6 спектри

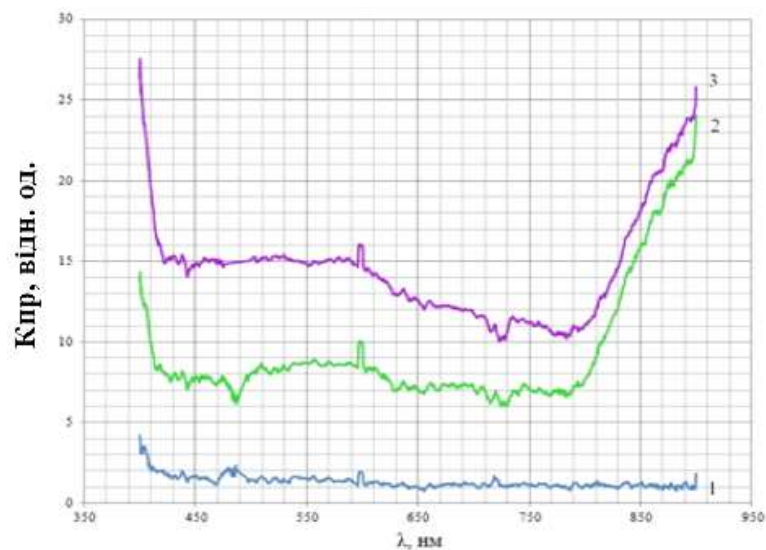


Рисунок 5.5 – Спектри пропускання дифузного відбиття матриці (1) та композитів із кристалітами різного розміру (2 – дрібні, 3 – великі).

дзеркального та дифузного відбиття світла матриці та композитів.

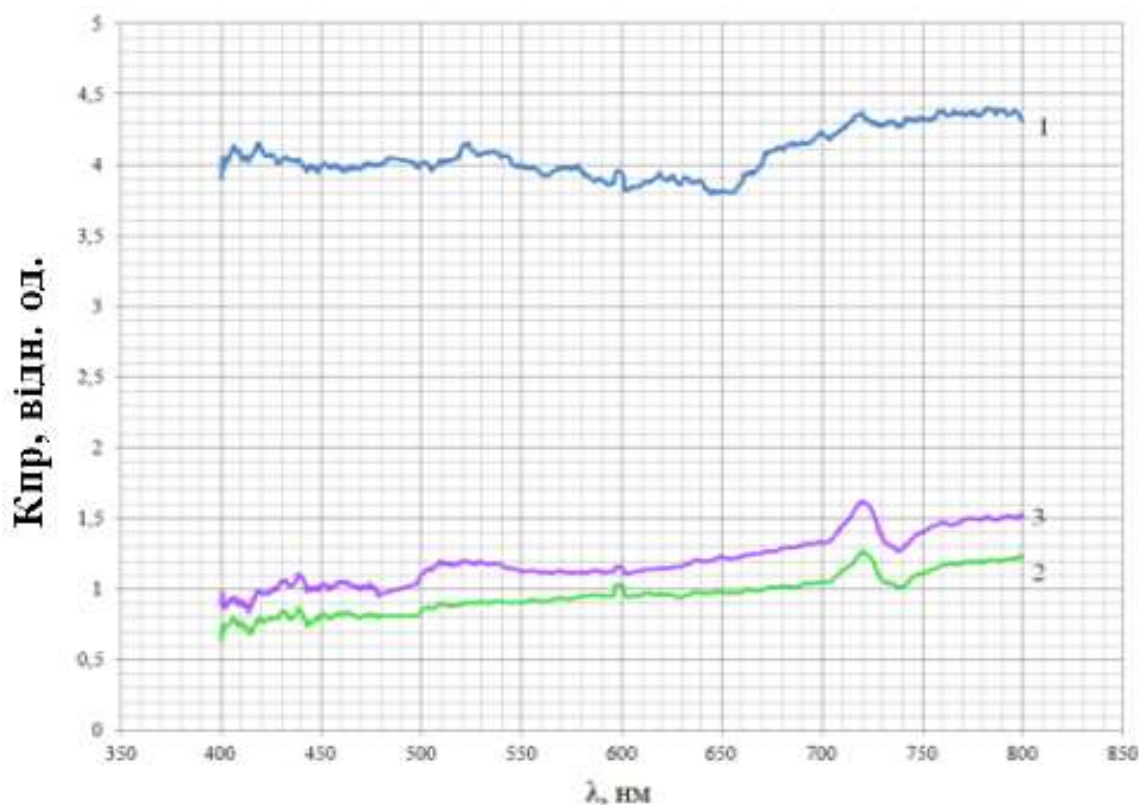


Рисунок 5.6 – Спектри пропускання дзеркального відбиття матриці (1) та композитів із кристалітами різного розміру (2 – дрібні, 3 – великі).

З цих рисунків видно, що композити характеризуються вищим дифузним відбиттям світла, ніж матриця. Однак коефіцієнт такого відбиття більш нерівномірно розподілено за спектром. Ця особливість спектрів відбиття світла, очевидно, обумовлена багаторазовим відбиттям світлових променів від кристалітів, що підвищує частку поглиненої світлової енергії і визначає відгук композиту на світлову дію.

5.1.1.3. Результати дослідження композиційних матеріалів на основі легованих алюмінієм кристалів ZnSe. Вище зазначалося, що однією з відмінних рис композитів, створених на основі напівпровідникових кристалів, є можливість керувати їх електрофізичними та фотоелектричними властивостями, змінюючи не тільки склад їх матриці, але і склад самих

кристалітів, що слугують наповнювачем. Отже дослідження фотодіелектричних та електрофізичних властивостей композитів на основі каучуку та легованих алюмінієм кристалів ZnSe має як науковий, так і практичний інтерес. Концентрація легуючих атомів Al складала 0,005 ат. %. Зауважимо, що ці композити володіють чудовими люмінесцентними властивостями особливо при дії на них рентгенівського випромінювання [205]. Тому далі наведено результати дослідження зміни комплексної діелектричної проникності не тільки під дією білого світла, а також під дією рентгенівського випромінювання.

В таблиці 5.2 наведено дані щодо зміни дійсної та уявної складових комплексної діелектричної проникності досліджених композиційних матеріалів під дією білого світла за різних частот електричного поля.

Таблиця 5.2

Прирости складових діелектричної проникності композитів на основі кристалів ZnSe під дією білого світла

Зразки	Частота, Гц					
	10^3		10^4		10^5	
	$\Delta\varepsilon'_{ef}$	$\Delta\varepsilon''_{ef}$	$\Delta\varepsilon'_{ef}$	$\Delta\varepsilon''_{ef}$	$\Delta\varepsilon'_{ef}$	$\Delta\varepsilon''_{ef}$
ZnSe(Al) - 1	0,010	0	0,099	0,041	0,30	0,21
ZnSe(Al) – 2	2.58	0,67	-2,00	-1,30	0,47	0,27
ZnSe(Al) – 3	0,044	-0,0017	0,010	0,003	0,032	0,120

Зазначимо, що зразки було створено з використанням кристалітів ZnSe різної електропровідності. Причому найменшою електропровідністю володіють кристаліти зразків ZnSe(Al)–3, а найбільшою електропровідністю – кристаліти зразків ZnSe(Al)–2. Застосовувалось біле фотозбудження інтенсивністю 100 мВт/см². Напруженість електричного поля в зразку

становила 30 мВ/см. Відзначимо, що при впливі світла спостерігається істотна зміна величини комплексної діелектричної проникності всіх досліджуваних зразків. Причому найбільших абсолютних значень ці зміни досягають за частоти електричного поля $10^3 - 10^4$ Гц у випадку композитів на основі кристалів ZnSe(Al) – 2. Залежно від частоти поля зміни мають як позитивний, так і негативний знак. У зв'язку з цим зауважимо, що негативні значення змін складових діелектричних параметрів під дією світла – маловивчене явище [206, 207], що потребує подальших досліджень.

Встановлено, що у інтервалі інтенсивностей білого світла $10 - 100$ мВт/см² зміни величин $\Delta\varepsilon'_{ef}$ і $\Delta\varepsilon''_{ef}$ пропорційні цій величині. На рисунках 5.7 та 5.8 наведено спектральні залежності складових ε' і ε'' комплексної діелектричної проникності зразків композиційних

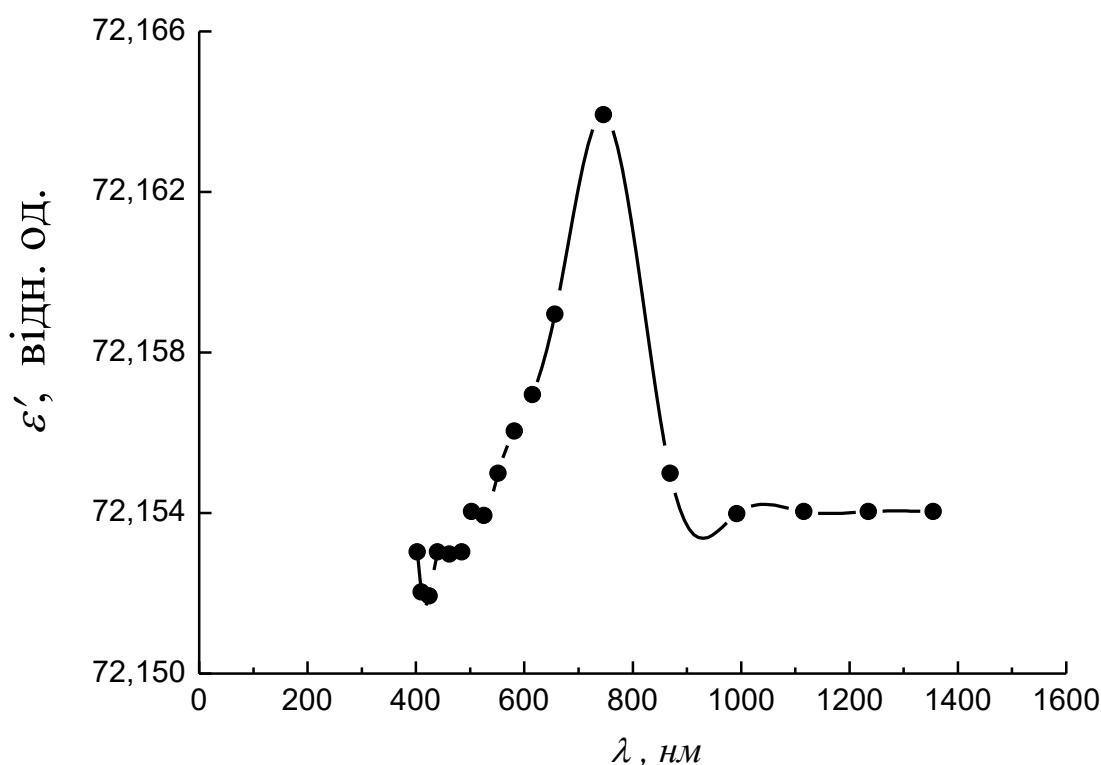


Рис. 5.7 – Спектральна залежність дійсної частини комплексної діелектричної проникності композиційних матеріалів на основі матриці з каучука та кристалічного наповнювача ZnSe(Al). Частота електричного поля 1 кГц.

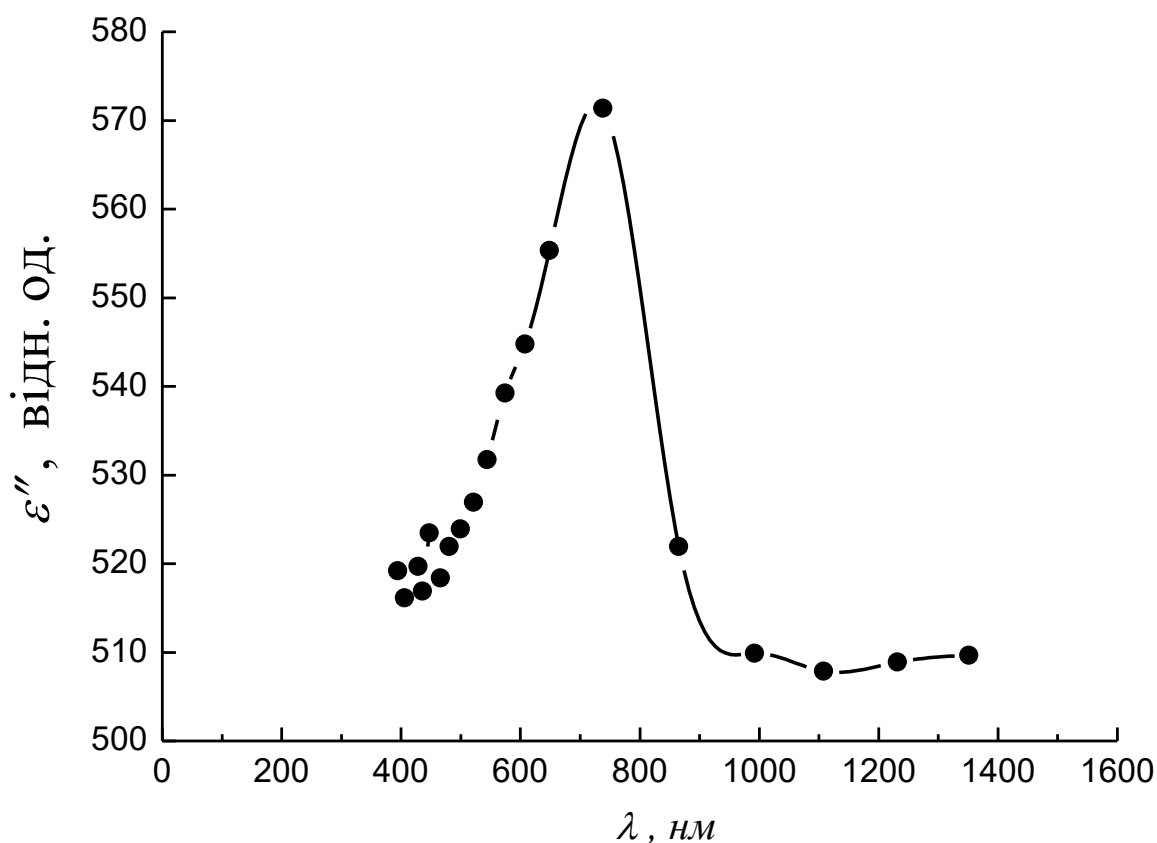


Рис. 5.8 – Спектральна залежність уявної частини комплексної діелектричної проникності композиційних матеріалів на основі матриці з каучуку та кристалічного наповнювача складу ZnSe(Al).

Частота електричного поля 1 кГц.

матеріалів, що виміряні за інтенсивності світла 10 мВт/см². Як бачимо, спектральні залежності величин $\Delta\varepsilon'_{ef}$ і $\Delta\varepsilon''_{ef}$ подібні одна одній. В цих залежностях спостерігається максимум, який припадає на довжину хвилі ~ 700 нм. Підкреслимо, що, згідно з літературними даними [208], для кристалів ZnSe максимум фотопровідності або фотодіелектричного ефекту в цій області спектру раніше не спостерігався. Тому можна стверджувати, що створення композиційних матеріалів на основі вказаних кристалів та каучуку дозволяє змінювати спектральний розподіл fotocутливості негетерогенних кристалічних матеріалів.

У таблиці 5.3 наведено дані щодо зміни величин приростів дійсної та уявної складових комплексної діелектричної проникності досліджених

структур під дією рентгенівського випромінювання $CuK_{\alpha 1}$ потужністю дози 200 мР/год за різних частот електричного поля.

Таблиця 5.3

Прирости під дією рентгенівського випромінювання складових комплексної діелектричної проникності композиційних матеріалів з матрицею із каучуку та наповнювачем з кристалітів ZnSe

Зразки	Частота, Гц					
	10^2		10^3		10^4	
	$\Delta\varepsilon'_{ef}$	$\Delta\varepsilon''_{ef}$	$\Delta\varepsilon'_{ef}$	$\Delta\varepsilon''_{ef}$	$\Delta\varepsilon'_{ef}$	$\Delta\varepsilon''_{ef}$
ZnSe(Al) – 1	-0,008	-0,004	0,00995	-0,0001	-0,0015	0
ZnSe(Al) – 2	-0,0032	-0,002	0,40	0,0050	0,0016	0,0001
ZnSe(Al) – 3	0	0	0,27	0,013	0,015	0,0004

Значний інтерес, на нашу думку, має порівняльний аналіз даних таблиць 5.2 і 5.3, оскільки умови отримання цих даних відрізняються лише енергією квантів електромагнітного випромінювання, що діяли на зразки. Порівнюючи ці таблиці, можна зазначити наступні закономірності:

- максимальні для обох видів випромінювання значення величин $\Delta\varepsilon'_{ef}$ і $\Delta\varepsilon''_{ef}$ спостерігаються на зразку ZnSe(Al) – 2 за частоти електричного поля 1 кГц;
- для квантів світла та рентгенівського випромінювання зміни величин $\Delta\varepsilon'_{ef}$ і $\Delta\varepsilon''_{ef}$ мають протилежний характер – зміни негативні у першому, але позитивні у другому випадку;
- при впливі рентгенівського випромінювання малі зміни величин $\Delta\varepsilon'_{ef}$ і $\Delta\varepsilon''_{ef}$, зазвичай, мають негативний знак.

5.1.1.4. Аналіз результатів дослідження електрофізичних та фотоелектричних властивостей композитів. Досліджені композиційні матеріали з наповнювачем із кристалічного напівпровідника й епоксидною смолою (або каучуком) в якості матриці можна представляти як низку елементів діелектрик – напівпровідник – діелектрик, що випадковим чином орієнтовані своєю поверхнею до електричного поля та розподілені в зразку. В загальному випадку для окремої структури на основі напівпровідника, що містить глибокі електронні рівні, розподіли в напрямку нормалі до поверхні, концентрації електронів $n(x)$, дірок $p(x)$ і напруженість електричного поля даються рівняннями безперервності та Пуассона [208]

$$\frac{\partial n}{\partial t} + \frac{\partial q_n}{\partial x} = G - R_n \quad (5.2)$$

$$\frac{\partial p}{\partial t} + \frac{\partial q_p}{\partial x} = G - R_p \quad (5.3)$$

$$\frac{\partial E}{\partial x} = \frac{4\pi e}{\varepsilon} [p - p_* - n + n_* - N_t(f - f_*)] \quad (5.4)$$

У дифузно-дрейфовому наближенні густини потоків носіїв q_n і q_p мають наступний вигляд

$$q_n = -D_n \frac{\partial n}{\partial x} - \mu_n E n \quad (5.5)$$

$$q_p = -D_p \frac{\partial p}{\partial x} - \mu_p E p \quad (5.6)$$

Швидкість утворення нерівноважних носіїв заряду під впливом зовнішнього електромагнітного випромінювання (світла) відповідає виразу

$$G = \alpha I_0 \exp(-\alpha x), \quad (5.7)$$

де α – коефіцієнт поглинання світла.

Розв'язання рівнянь (5.2) – (5.4) з використанням виразів (5.5) – (5.7) виконується, як правило, із застосуванням певних припущень, що спрощує отримання рішення. Так, в роботі [209] робилось припущення, що напівпровідник має високий питомий електроопір, а локалізовані стани в забороненій зоні взагалі відсутні, що, звісно, не відповідає дійсності. Наступне суттєве припущення при вирішенні рівнянь (5.2) – (5.4) полягає в тому, що нехтують існуванням електричного поля та локалізованими станами в області контакту напівпровідник – діелектрик [210]. Це знову ж таки, не відповідає дослідженим структурам. Зауважимо, що визначення зарядів і приповерхневих станів в області контакту напівпровідник-діелектрик є окремою задачею [211]. І, до того ж, співвідношення між часом життя нерівноважних носіїв заряду τ_r і часом формування просторового розподілу електронів та дірок $\tau_s \sim e\ell^2 / (\mu E)$ є також важливою умовою, яка впливає на поведінку нерівноважних носіїв заряду у електричному полі [212]. Величина ℓ – це характерна довжина, значення якої визначається домінуючим механізмом розсіювання носіїв заряду. За умови $\tau_s \leq \tau_r$ вважається, що просторове розділення електронів і дірок є несуттєвим.

Отже досліджені матеріали можна уявляти як сукупність електричних диполів, що утворилися на кристалітах та границі розділу кристаліт – матриця. Позначимо складову дипольного моменту одиниці об'єму, пов'язану з кристалітами, як $\sum_{i=1}^N \vec{P}_{vi}$, а складову дипольного моменту, пов'язану з границями розділу кристаліт – матриця як $\sum_{j=1}^{2N} \vec{P}_{sj}$. Тоді для $\Delta\epsilon'$

можна записати наступне співвідношення

$$\Delta\varepsilon' \sim \frac{1}{\varepsilon_0 E} \left[\sum_{i=1}^N \vec{P}_{vi} + \sum_{j=1}^{2N} \vec{P}_{sj} \right], \quad (5.8)$$

де ε_0 – електрична стала. У свою чергу дипольний електричний момент, що створений нерівноважними носіями заряду в об'ємі окремих кристалітів, виражається як

$$\sum_{i=1}^N \vec{P}_{vi} = \Delta q'_+ (\vec{r}_{c+} - \vec{r}_{c-}), \quad (5.9)$$

де $\Delta q'_+$ – заряд носіїв позитивного знака, який визначається виразом

$$\Delta q'_+ = \int \rho'_+ dV,$$

в якому ρ'_+ – об'ємна густина заряду, інтегрування виконується по всьому кристаліту за винятком приконтактного шару. Аналогічним виразом описується також заряд носіїв негативного знака. У виразі (7) параметри \vec{r}_{c+} і \vec{r}_{c-} – радіус-вектори центрів позитивних і негативних зарядів, що визначаються співвідношеннями:

$$\vec{r}_{c+} = \frac{1}{\Delta q'_+} \int \rho'_+ \vec{r}_+ dV \quad (5.10)$$

$$\vec{r}_{c-} = \frac{1}{\Delta q'_-} \int \rho'_- \vec{r}_- dV,$$

де \vec{r}_+ і \vec{r}_- – радіуси-вектори точкових зарядів в об'ємі інтегрування. Таким чином, електричний дипольний момент об'ємного заряду відповідає макродиполю, плече якого дорівнює $(\vec{r}_{c+} - \vec{r}_{c-})$.

Відносно \vec{P}_{sj} можна лише припустити, що ця величина залежить від густини поверхневих станів, їх енергетичного спектру, а також різниці значень спорідненості до електрону контактуючих матеріалів. Захоплення цими станами нерівноважних електронів, природно, викличе зміну \vec{P}_{sj} і, відповідно, $\Delta\varepsilon'_{ef}$.

Таким чином, у випадку композитів величина $\Delta\varepsilon'$ визначається сукупністю параметрів і характеристик, від яких залежать: генерація, рекомбінація, дрейф і дифузія носіїв заряду в напівпровіднику. Різні поєднання цих величин і характеристик знаходять свій прояв в особливостях зміни величини $\Delta\varepsilon'$ з частотою електричного поля в тих чи інших ситуаціях. Зокрема, зменшення $\Delta\varepsilon'$ композитів на основі кристалів CdZnTe зі зниженням частоти можна пояснити захопленням частини нерівноважних носіїв з об'єму кристалітів на поверхневі стани і, як наслідок, переважним

зменшенням величини $\sum_{i=1}^N \vec{P}_{vi}$. З цим припущенням добре узгоджуються дані

для композитів на основі кристалів ZnSe(Al) – 1. Разом з тим у випадку композитів на основі відпалених і тому більш електропровідних кристалів того ж складу характер частотної залежності зовсім інший. Більш того, за частоти 10^4 Гц спостерігаються значні негативні значення цієї величини. Дану особливість фотодіелектричного ефекту в композитах можна пов'язати з переважним захопленням нерівноважних носіїв на «повільні» поверхневі стани [213], що утворилися внаслідок високотемпературного відпалу кристалів ZnSe(Al). Особлива роль рентгенівського випромінювання в зміні $\Delta\varepsilon'$ композитів [214], вірогідно, полягає в зміні локалізованих станів як в об'ємі, так і на поверхні кристалітів внаслідок ефекту радіаційної «тряски».

5.1.2. Вплив гамма-випромінювання низької потужності дози на комплексну діелектричну проникність кристалів $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$

У першому розділі зазначалося, що з низки причин у кристалах існує зв'язок між дефектами структури різної природи. Причому, дефекти неоднорідно розподілені в об'ємі і чинять визначальний вплив на фотоелектричні властивості кристалів у різних умовах досліду. В цьому підрозділі розглянуто вплив гамма-випромінювання низької потужності дози на комплексну діелектричну проникність твердих розчинів кадмію телурид – цинку у низькочастотній області.

Забігаючи наперед, зазначимо, що у наступному підрозділі (див. п. 5.2.2) розглянуто незворотні зміни у зазначеній області частот дійсної ε' та мнимі ε'' частин комплексної діелектричної проникності ε^* кристалів $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ ($x = 0,12 - 0,18$) з підвищеною поляризуемістю, зумовлених впливом ультрамалих (5 – 55 Р) експозиційних доз випромінювання ізоотопу ^{60}Co [191]. Важливо вказати, що ці зміни мали незворотний характер і пояснюються суттєво нерівноважним станом системи власних дефектів кристала, що виник унаслідок відхилення його складу від стехіометричного в умовах зростання з розплаву. Тому існує інтерес дослідити зміну частин ε^* кристалів $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ (CZT) того ж складу при впливі іонізуючого випромінювання (ІВ) малої (порядку сотні мкР/годину) експозиційної потужності дози. Наскільки нам відомо, подібні досліди раніше не виконувались. В низці робіт [див. напр. 215 і 216] кристали CZT досліджувались як детектори іонізуючого випромінювання, що працюють у струмовому режимі. Відомі роботи [див. напр. 217], присвячені впливу ІВ на діелектричні властивості кристалів іншого складу. Однак у всіх перерахованих роботах застосовували випромінювання, потужність експозиційної дози якого на кілька порядків перевищувала зазначену вище.

Досліджені кристали CZT були вирощені з розплаву під високим тиском інертного газу. Зразки загальною чисельністю 30 штук були

виготовлені з різних частин трьох кристалічних злитків, вирощених в однакових умовах з однієї сировини. Величини ε' та ε'' вимірювали ємнісним методом за допомогою вимірювача імітансу LCR 819, виготовленого фірмою Instek (Тайвань). При вимірі опору зразків постійному струму застосовували тераомметр Еб-13А, виготовлений на заводі "Пунане-Рет" (м. Таллінн, Естонія). Для отримання іонізуючого випромінювання використовували ізоотоп ^{137}Cs . При цьому потужність експозиційної дози випромінювання, що впливало на зразок, становила всього 700 мкР/годину. Енергетичний спектр локалізованих станів носіїв заряду в кристалах досліджували методом скануючої фотодіелектричної спектроскопії [99].

Встановлено, що випромінювання ізоотопу ^{137}Cs зазначеної потужності дози не викликає помітної зміни електроопору кристалів CZT у постійному електричному полі. Водночас, той самий радіаційний вплив зумовлює суттєві зміни величин ε' і ε'' , що характеризують електрофізичні властивості кристала в змінному електричному полі. При цьому зміни зазначених величин підпорядковуються наступним закономірностям:

1. Залежності від часу величин ε' та ε'' після початку та припинення впливу ІВ носять індивідуальний для кожного зразка характер (рис. 5.9). Причому, у кожного зі зразків ці залежності, як правило, якісно подібні для обох частин комплексної діелектричної проникності. Лише у 10% зразків відгук зазначених величин на вплив ІВ носив стрибкоподібний характер (див. рис. 5.9.б). У решти зразків відновлення вихідних значень ε' та ε'' у темряві тривало кілька діб.
2. Кількісно вплив ІВ на складові ε^* кожного зразка характеризували їх зміною стосовно вихідних значень відповідно до співвідношень

$$\Delta\varepsilon'_i = \langle \varepsilon'_{\gamma i} \rangle - \langle \varepsilon'_i \rangle,$$

$$\Delta\varepsilon''_i = \langle \varepsilon''_{\gamma i} \rangle - \langle \varepsilon''_i \rangle,$$

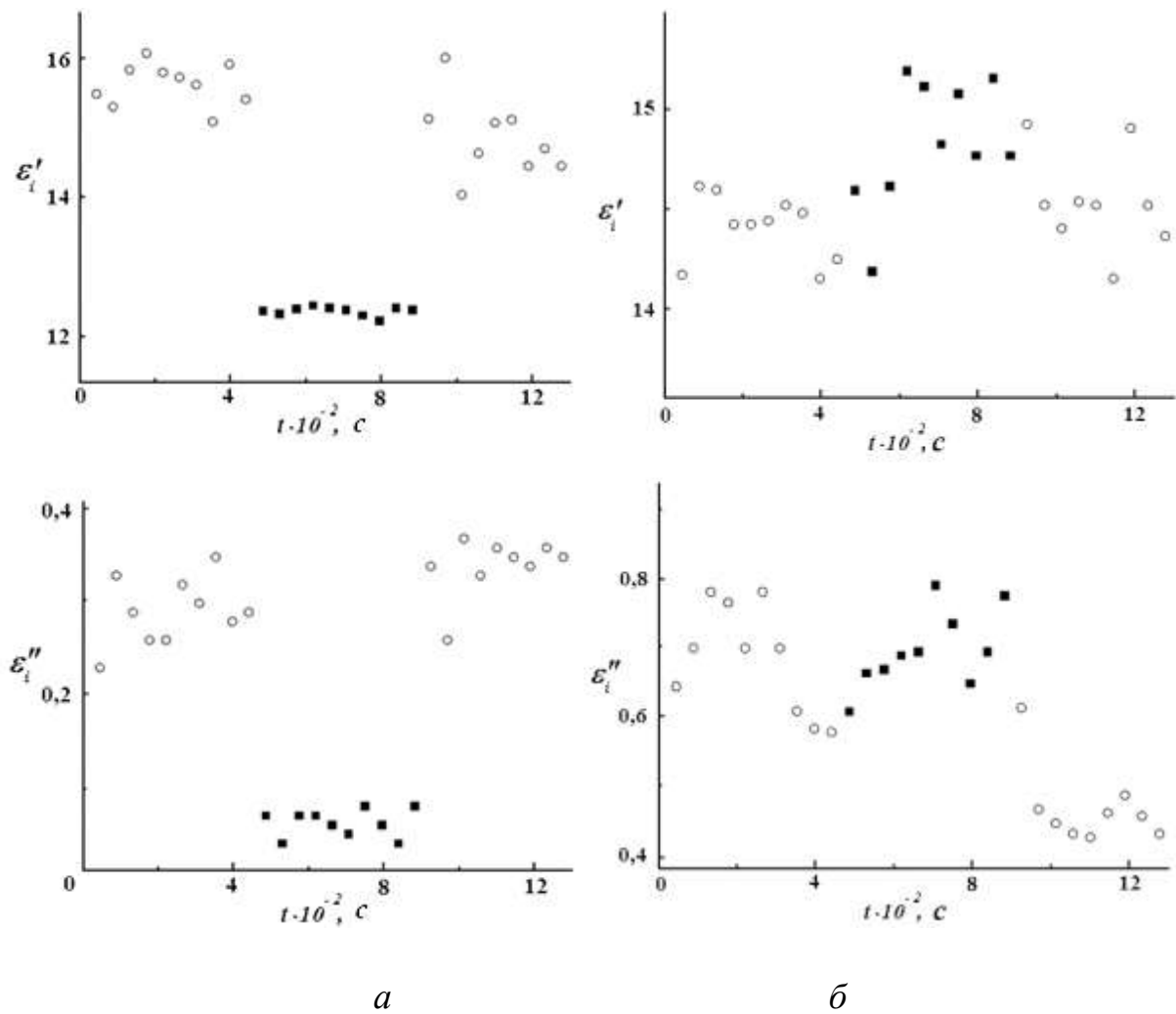


Рис. 5.9 – Залежності від часу частин комплексної діелектричної проникності, що спостерігалися до і після впливу на різні зразки іонізуючого випромінювання (світлі точки) і при такому впливі (темні точки).

у яких фігурують значення величин, усереднені за 10 відліками при дії на зразок ІВ (нижній індекс γ) і після. Істотно, що у окремих зразків величини $\Delta\epsilon'_i$ і $\Delta\epsilon''_i$ мали негативне значення. Тому реакцію на випромінювання всієї сукупності зразків характеризували, виконавши усереднення за зразками абсолютних значень зазначених величин. В результаті було отримано параметри $\langle |\Delta\epsilon'_i| \rangle$ і $\langle |\Delta\epsilon''_i| \rangle$.

3. Параметри $\langle |\Delta \varepsilon_i'| \rangle$ та $\langle |\Delta \varepsilon_i''| \rangle$ зменшуються з частотою електричного поля. Причому у подвійному логарифмічному масштабі ця залежність має лінійний характер (рис. 5.10). Зважаючи на це можна зробити висновок, що для досліджених зразків характерно зменшення абсолютних значень параметрів $\Delta \varepsilon_i'$ і $\Delta \varepsilon_i''$ з частотою за законом $f^{-\gamma}$ (γ – стала величина). Вплив ІВ викликає зміну енергетичного спектра локалізованих станів носіїв заряду у досліджених кристалах. Про це свідчать наведені у таблиці 5.4 значення глибини залягання енергетичних рівнів локалізованих станів відносно стелі валентної зони. Для порівняння у таблиці також вказані відомі з літературних джерел дані про глибину залягання локалізованих станів у кристалах CZT. Як бачимо, при впливі випромінювання зникли стани із глибиною залягання $E_v+0,13$ еВ, $E_v+0,47$ еВ та $E_v+0,52$ еВ, але

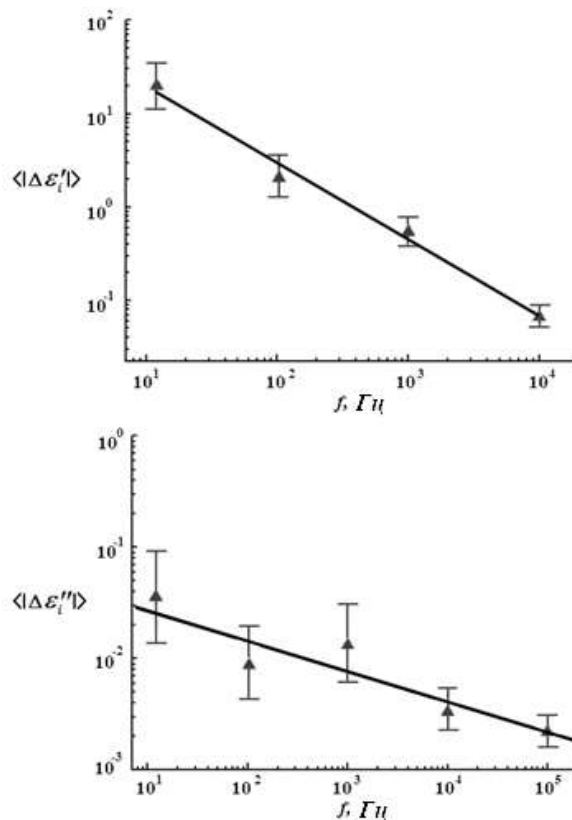


Рис. 5.10 – Частотні залежності абсолютних значень змін дійсної (а) та уявної (б) частин комплексної діелектричної проникності, усереднені за всіма зразками.

з'явилися стани з глибиною залягання $E_v+0,24$ eВ. Зауважимо, що всі стани, які ми спостерігали, узгоджуються з відомими з літературних джерел [171, 218]. Відомості про можливу природу наведених у таблиці станів носіїв містяться у цих роботах.

При поясненні описаних закономірностей впливу ІВ на комплексну діелектричну проникність кристалів CZT ми виходимо з обставини, що випромінювання викликає збудження як електронної [219], так і пружної [див. напр. 220] підсистем кристала. При цьому в кристалі протікають різноманітні процеси, що викликають зміну концентрації як вільних, так і локалізованих носіїв заряду. Причому, вочевидь, зміна концентрації вільних носіїв заряду істотно менша за зміну аналогічного параметра для локалізованих носіїв, які при розгляді електричної поляризації прийнято

Таблиця 5.4

Енергетичне положення акцепторних рівнів у кристалах $Cd_{0,84}Zn_{0,16}Te$, виявлених різними методами

Без впливу випромінювання	При дії гамма-випромінювання	Методи CL, DLTS, DLOS, PICTS [170]	Метод TSC, TEES, PICTS [218]	Метод TSC
Енергія, eВ	Енергія, eВ	Енергія, eВ	Енергія, eВ	Енергія, eВ
$E_v+0,10$	$E_v+0,10$	$E_v+0,12$	$E_v+0,10-0,16$	0.106~0.107
$E_v+0,13$		$E_v+0,14$		
$E_v+0,15$	$E_v+0,15$	$E_v+0,15$		0.154~0.159
$E_v+0,17$	$E_v+0,17$			0.174~0.179
$E_v+0,22$	$E_v+0,22$	$E_v+0,20$	$E_v+0,19-0,22$	0.23~0.235
	$E_v+0,24$			0.261~0.265
$E_v+0,28$	$E_v+0,28$	$E_v+0,25$	$E_v+0,27-0,29$	0.294~0.299
$E_v+0,37$	$E_v+0,37$	$E_v+0,32$	$E_v+0,35-0,41$	0.32~0.325
				0.39~0.392
				0.398~0.402
$E_v+0,47$		$E_v+0,43$	$E_v+0,46-0,50$	0.45~0.452
$E_v+0,52$				0.5~0.52
		$E_v+0,57$	0,60	0.57~0.59
		$E_v+0,76$	0,75	

називати «зв'язаними» [див. напр. 221]. Різний вплив ІВ на вільні та зв'язані заряди, на наш погляд, обумовлено двома факторами.

Перший фактор полягає у високій концентрації і різноманітності типів [218] точкових дефектів структури кристалів. Це обумовлено відхиленням складу кристалів від стехіометричного [138] та наявністю фонових (неконтрольованих) домішок.

З різноманітністю точкових дефектів пов'язаний і другий фактор – наявність у кристалах асоціатів точкових дефектів різних типів [222 – 224]. Зауважимо, що концентрація точкових дефектів досягає 10^{16} см⁻³ [225]. Природно припустити, що під дією ІВ частина цих дефектів зазнає реконструкції, внаслідок чого змінюється їх поляризуємість. Причому залежно від типу асоціатів їх реконструкція може супроводжуватися як збільшенням, так і зменшенням їх поляризуємість. При цьому аналогічним чином змінюється внесок асоціатів у частини ε^* . Внаслідок властивої дослідженим твердим розчинам неоднорідності складу [138] і, відповідно, відмінності наборів точкових дефектів окремих зразків $\Delta\varepsilon'_i$ і $\Delta\varepsilon''_i$ також різні. Інерційність процесу реконструкції зазначених дефектів зумовлює ослаблення з частотою впливу ІВ на параметри $\langle |\Delta\varepsilon'_i| \rangle$ та $\langle |\Delta\varepsilon''_i| \rangle$ (див. рис. 5.10).

Таким чином, потік іонізуючого випромінювання ізоотопу ¹³⁷Cz дуже низької експозиційної потужності дози істотно впливає на комплексну діелектричну проникність кристалів Cd_{1-x}Zn_xTe у низькочастотній області [226] і це пов'язано з універсальним діелектричним відгуком кристала [227]. Однак за такого радіаційного впливу не виявляються зміни опору кристалів постійному струму. У різних зразків зміни частин комплексної діелектричної проникності можуть відрізнятися як величиною, так і знаком. Усереднені за сукупністю зразків абсолютні значення цих змін зменшуються із частотою електричного поля. Така поведінка комплексної діелектричної проникності

при впливі іонізуючого випромінювання пояснена зміною стану асоціатів точкових дефектів, що виникли при зростанні кристала з розплаву.

5.2. Незворотні зміни електрофізичних та фотоелектричних властивостей кристалів $Cd_{1-x}Zn_xTe$ під дією електромагнітного випромінювання

5.2.1. Вплив відпалу електромагнітним випромінюванням надвисокої частоти на діелектричні властивості кристалів

Не дивлячись на те, що кристали $Cd_{1-x}Zn_xTe$ (CZT) давно привертають увагу дослідників як один із перспективних матеріалів для детекторів рентгенівського і гамма випромінювання [218], широке застосування цих матеріалів для детектування іонізуючих випромінювань стримується труднощами управління їх дефектно – домішковим складом [228]. Для здійснення такого управління запропоновано різні види термічного відпалу [див. напр. 229]. Однак досі проблема управління дефектно – домішковим складом кристалів CZT далека від свого рішення внаслідок добре відомого впливу на утворення власних дефектів структури якості вихідної сировини та умов зростання кристалів. Це, природно, стимулює вдосконалення відомих та пошук нових методів відпалу даних кристалів.

У цьому зв'язку, на наш погляд, заслуговує на увагу відпал кристалів і виготовлених на їх основі структур в електромагнітному полі надвисокої частоти (НВЧ – відпал), оскільки такий вид обробки може виконуватись без помітного підвищення температури зразка [див. напр. 230 та 231]. Важливо, що власні дефекти структури істотно впливають на діелектричні властивості кристалів CZT в низькочастотній області [175]. У зв'язку з цим представляється важливим дослідити вплив високочастотного випромінювання на діелектричні властивості кристалів $Cd_{1-x}Zn_xTe$, що важливо як з наукової точки зору, так і з практичної.

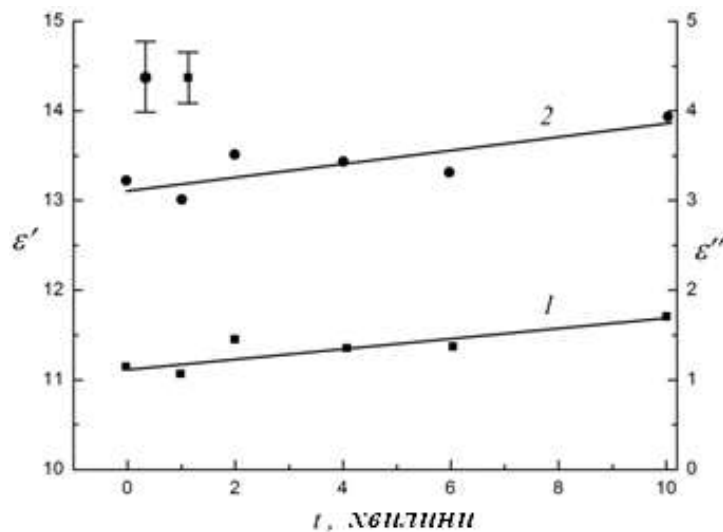
Електродами до поверхні зразків були шари евтектики In-Ga, які наносилися на поверхню перед вимірюванням дійсної ε' та мнимої ε'' частин комплексної діелектричної проникності ε^* . Вимірювання виконували ємнісним методом за допомогою вимірювача імпедансу LCR-819 фірми Instek (Тайвань). Той самий прилад використовувався при вимірі енергетичного спектра локалізованих станів носіїв заряду методом фотодіелектричної спектроскопії [99]. Відпал зразків проводили за допомогою побутової НВЧ – печі при частоті 2,45 ГГц та середній потужності 100 Вт. Встановлено, що тією чи іншою мірою НВЧ – відпал впливає на діелектричні властивості всіх досліджених зразків. За характером цього впливу всі зразки можуть бути умовно поділені на дві групи.

У зразків першої групи обидві частини ε^* монотонно збільшуються (рис. 5.11 а) внаслідок впливу НВЧ – випромінювання різної тривалості. При цьому вихідне значення ε' було близьким до відомого із літературних джерел (10 – 10,5 [170]). Обидві частини зазначеної величини слабо залежать від частоти електричного поля.

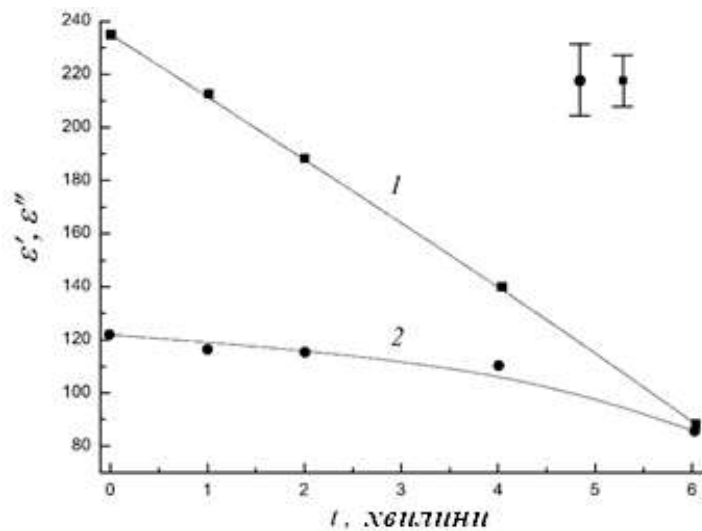
Відмінною рисою зразків другої групи є спостереження підвищених значень обох частин комплексної діелектричної проникності. Важливо, що у результаті дії випромінювання спостерігається монотонне зменшення цих величин (рис. 5.11 б). Причому такі зміни величин ε' та ε'' спостерігаються у всьому дослідженому інтервалі частот, зменшуючись із частотою.

Ключовим моментом у поясненні описаних змін у результаті дії НВЧ – випромінювання діелектричних властивостей кристалів CZT, на наш погляд, є та обставина, що при вирощуванні з розплаву склад цих кристалів відхиляється від стехіометричного у бік надлишку атомів Te по відношенню до атомів Cd [232]. В результаті в системі власних дефектів, природно, домінуватимуть вакансії кадмію V_{Cd} та міжвузельні телура Te_i . Причому, взаємодіючи з іншими точковими дефектами, зокрема з фоновими домішками, зазначені вакансії та атоми утворюють комплекси (асоціати) дефектів [232]. Вкажемо у цьому зв'язку, що основними труднощами

вирощування кристалів CZT з розплаву є саме контроль складу власних дефектів [232]. Внаслідок зазначеного відхилення складу від стехіометричного зразки, виготовлені з різних частин одного і того ж кристалічного злитка, а тим більше з різних злитків, як правило, відрізняються один від одного концентрацією та типами власних дефектів структури.



а



б

Рис. 5.11 – Залежності обох частин комплексної діелектричної проникності кристалів CZT зі звичайною (а) та підвищеною (б) поляризуємістю від тривалості опромінення. Частота електричного поля 1 кГц. 1 – ϵ'' , 2 – ϵ' .

Відмінною рисою дефектно – домішкового складу зразків першої групи, очевидно, є відносно низька концентрація власних дефектів. Тому дефекти не мають значного впливу на величини ε' та ε'' в дослідженій області частот. Викликане НВЧ – відпалом порівняно невелике збільшення даних величин (див. рис. 5.11 а) може обумовлюватися цілою низкою факторів як термічної, так і атермічної природи. До атермічних ефектів відносять: резонансне відщеплення дислокацій [231] і руйнування домішкових комплексів [233], а також дрейф заряджених дефектів у полі електромагнітної хвилі [233]. Важливо, що у кристалів зазначеної групи, зазвичай, не спостерігалися зміни енергетичного спектру локалізованих станів носіїв заряду внаслідок НВЧ – відпалу.

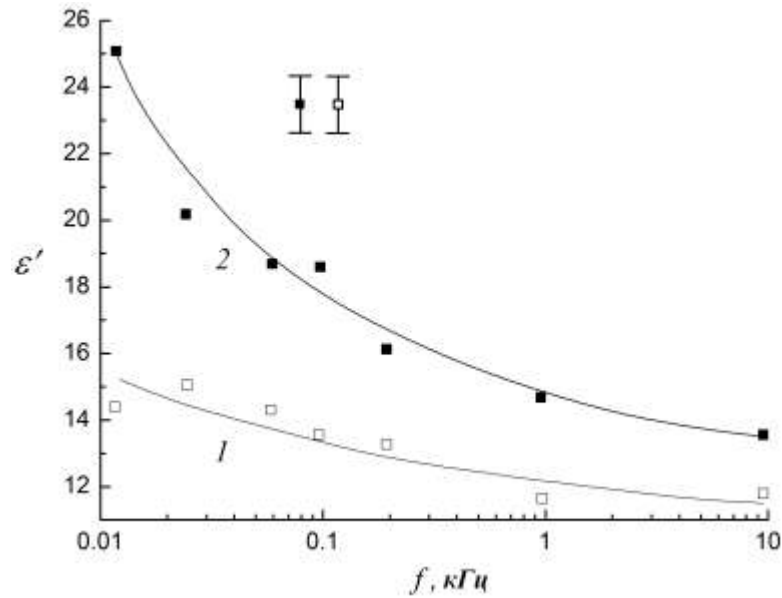
Значна дисперсія ε^* зразків другої групи (див. рис. 5.12) обумовлена стрибковою поляризацією. Про це свідчить характер частотних залежностей частин комплексної діелектричної проникності в комплексній площині, тобто діаграми Коул-Коула (рис. 5.13). Як бачимо, для зразків у початковому стані такі діаграми складаються з двох лінійних відрізків, з яких найбільш низькочастотний утворює більший кут з горизонтальною віссю. Відповідно до запропонованої Джоншером універсальної моделі діелектричного відгуку [196] лінійний характер діаграми Коул-Коула обумовлений стрибками носіїв заряду з одного локалізованого стану у інший.

Електричне поле, що виникає в результаті окремого стрибка, екранується за допомогою релаксації кристалічної решітки. При цьому виконується співвідношення

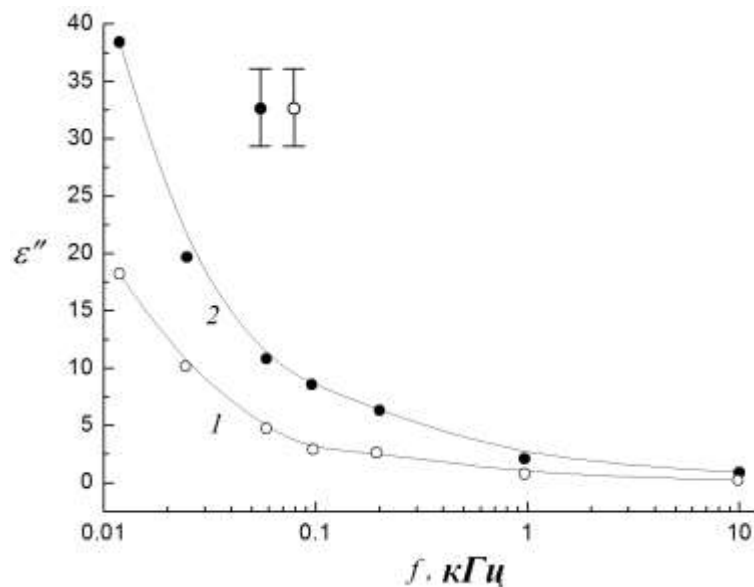
$$\frac{\chi''(\omega)}{\chi'(\omega)} = \frac{W_1}{W_2} = \operatorname{ctg}\left(\frac{n\pi}{2}\right) = \operatorname{const}$$

в якому $\chi'(\omega)$ та $\chi''(\omega)$ – дійсна та уявна частини діелектричної сприйнятливості при круговій частоті ω , W_1 і W_2 – енергія, втрачена та запасена кристалом за період зміни електричного поля відповідно, n – деякий

параметр. Величина цього параметра залежить від просторового та енергетичного розподілу локалізованих станів носіїв, а також радіусу їх хвильових функцій. У сукупності ці чинники визначають мультиплетність стрибків носіїв, тобто. число ланок у ланцюжку стрибків. Спостереження в діаграмі Коул-Коула двох лінійних ділянок дає підставу стверджувати, що в



а



б

Рис. 5.12 – Частотні залежності діелектричної проникності (а) та коефіцієнта діелектричних втрат (б) кристалів CZT із підвищеною поляризуємістю після і до впливу електромагнітного поля (криві 1 і 2 відповідно).

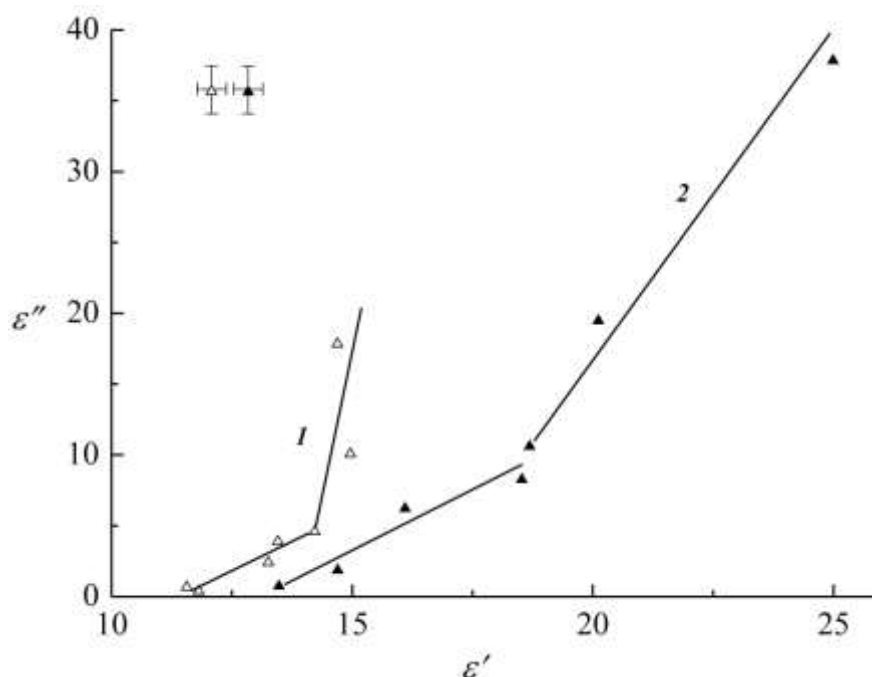


Рис. 5.13. – Типові діаграми Коул-Коула для зразків CZT з підвищеною поляризацією до та після впливу електромагнітного поля (криві 2 та 1 відповідно).

електричну поляризацію кристалів другої групи спричиняють стрибки носіїв по двох сортах ланцюжків з різною мультиплетністю. Природно припустити, що ці ланцюжки стрибків пов'язані з дефектами різної природи. Істотно, що в результаті НВЧ відпалу змінився нахил лише низькочастотної (1) ділянки діаграми Коул-Коула (див. рис. 5.13). З огляду на це можна стверджувати, що така обробка не впливає на дефекти, з якими пов'язана високочастотна ділянка діаграми Коул-Коула. Можна також припустити, що низькочастотна ділянка зазначеної діаграми пов'язана з утворенням при зростанні з розплаву структур ланцюжків з включень, збагачених Те [234]. Внаслідок високої (порівняно з матрицею кристала) електропровідності кожного з включень їх ланцюжкова структура є концентратором струму і відповідно виділення джоулевого тепла. Тому область кристала навколо такого ланцюжка істотно нагрівається, що стимулює дифузію та перетворення (відпал) власних

дефектів. Проявом відпалу дефектів у таких областях є зміна кута нахилу лише низькочастотної ділянки діаграми Коул-Коула (див. рис. 5.13).

Із запропонованим поясненням впливу НВЧ – випромінювання на діелектричні властивості кристалів CZT другої групи узгоджуються дані щодо енергетичного спектру локалізованих станів, представлені в таблиці 5.5. З неї видно, що в результаті НВЧ – обробки змінився практично весь енергетичний спектр станів. Проте як до обробки, так і після обробки переважно спостерігалися стани, відомі з літературних джерел.

Таким чином, НВЧ – обробка може чинити різний вплив на діелектричні властивості кристалів $Cd_{1-x}Zn_xTe$ у низькочастотній області. Найбільші зміни зазначених властивостей спостерігаються на кристалах з аномально високою поляризацією. У практичному плані важливо, що внаслідок такої обробки знижується рівень втрат енергії електричного поля.

Відмінність діелектричних властивостей кристалів у вихідному стані, а також характеру зміни даних властивостей у результаті НВЧ – обробки

Таблиця 5.5

Енергетичне становище локалізованих станів носіїв у кристалах CZT, виявлених різними методами

Без НВЧ відпалу	Після НВЧ відпалу	Методи TSC, TEES, PICTS	Метод TSC
E, eV	E, eV	E, eV	E, eV
-0,284	-0,497	$E_v+0,10-0,16$	$E_v+0.106\sim 0.107$
-0,274	-0,334		
-0,187	-0,32		$E_v+0.154\sim 0.159$
-0,126	-0,238		$E_v+0.174\sim 0.179$
-0,042	-0,203	$E_v+0,19-0,22$	$E_v+0.23\sim 0.235$
0,021	-0,141		$E_v+0.261\sim 0.265$
0,08	-0,069	$E_v+0,27-0,29$	$E_v+0.294\sim 0.299$
0,156	-0,003	$E_v+0,35-0,41$	$E_v+0.32\sim 0.325$ $E_v+0.39\sim 0.392$ $E_v+0.398\sim 0.402$
0,166	0,068	$E_v+0,46-0,50$	$E_v+0.45\sim 0.452$
0,228	0,102		$E_v+0.5\sim 0.52$
	0,428		
	0,492		

пов'язується з визначальним впливом на поляризацію системи власних дефектів, що виникли при зростанні кристалів з розплаву. Аномально висока поляризуємість окремих зразків обумовлена високою концентрацією дефектів і, як наслідок, їх участю в стрибковій поляризації кристала.

5.2.2. Вплив ультрамалих доз гамма-випромінювання на діелектричні властивості кристалів CZT

Загальновідомо, що вплив великих доз іонізуючого випромінювання різної природи спричиняє необоротне погіршення електричних та оптичних властивостей кристалічних напівпровідників. В першому розділі відзначався «ефект малих доз», який полягає в поліпшенні властивостей напівпровідників в результаті впливу іонізуючого випромінювання порівняно невеликої дози. Загальновизнана визначальна роль у цьому ефекту початкової дефектності кристала. Далі викладено результати дослідження необоротних змін частин комплексної діелектричної проникності ϵ^* кристалів CZT, зумовлених дією гамма-випромінювання, експозиційно доза якого становить усього десятки рентген, тобто є ультрамалою.

Склад досліджених кристалів визначали енергодисперсійним методом за допомогою растрового електронного мікроскопа РЕМ-106. Виготовлення зразків як детекторів гамма-випромінювання описано в п. 2.1. Дійсну й уявну частини ϵ^* зразків вимірювали при кімнатній температурі ємнісним методом, використовуючи оригінальну вимірювальну комірку та вимірювач іммітансу LCR-819 фірми Instek (Тайвань). За тієї ж температури виконували опромінення зразків гамма-квантами ^{60}Co . Потужність дози випромінювання становила 20 Р/хв.

Характерною особливістю діелектричних властивостей досліджених нами кристалів є досягнення незвично високих значень їх ϵ' у низькочастотній області. Так, при частоті електричного поля $f = 1$ кГц ці значення помітно перевищують відоме для кристалів того ж складу значення

(10 – 10,5 [89]), швидко зростаючи зі зменшенням f . При найменшій з частот, що використовувалися в досліді ($f = 12$ Гц), значення ε' знаходяться в межах 50–110. Подібним же чином поводитья з частотою й уявна частина ε'' .

На рис. 5.14 наведені залежності обох частин ε^* кристалів $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ від експозиційної зони гамма-випромінювання. Як видно, на початковому

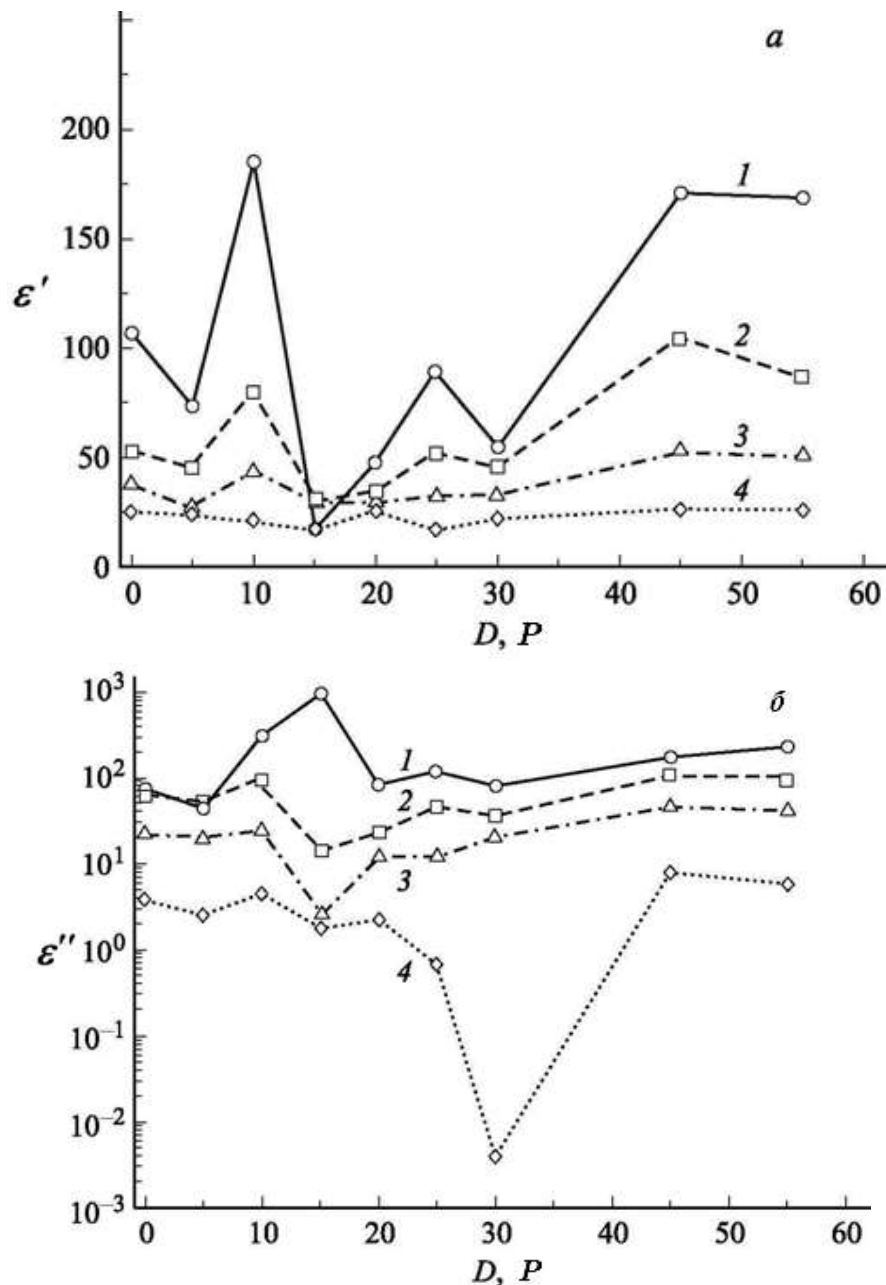


Рис. 5.14 – Дозові залежності дійсної (а) та уявної (б) частин комплексної діелектричної проникності кристалів $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$, виміряні при частотах електричного поля 12, 25, 90 і 10^3 Гц (криві 1-4, відповідно).

етапі збільшення D спостерігається тенденція до зменшення ε' , яка потім змінюється протилежною тенденцією. Причому ця особливість залежності $\varepsilon'(D)$ стає все більш виразною зі зменшенням f . У дозовій залежності ε'' спостерігаються ті ж тенденції до зменшення і подальшого зростання цієї величини. Однак в даному випадку тенденції, навпаки, посилюються зі збільшенням частоти. Зауважимо, що мінімальні значення обох частин ε^* спостерігаються в області доз 10–45 Р. Ці дози на два-чотири порядки менше зазначених вище, впливу яких піддавалися кристали GaAs [235].

Ключову роль в описаних змінах електричних властивостей кристалів $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$, на нашу думку, відіграє відхилення їх складу від стехіометричного. При вирощуванні кристалів з розплаву це відхилення визначається перевищенням тиску насичених парів Cd над таким же тиском Te [138]. В результаті, кристал виявляється збідненим першим компонентом, але, відповідно, пересиченим другим. Наслідком цього є домінування в системі власних дефектів кристалічної ґратки вакансій Cd, міжвузлових атомів Te і асоціатів з їхньою участю. Це визначає р-тип електропровідності, типовий для вирощених з розплаву кристалів $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$. Оскільки деякі з зазначених та інші дефекти, що знаходяться в електрично зарядженому стані, розподілені в об'ємі неоднорідно, енергетична діаграма кристала має вигляд, показаний на рис. 5.15 а.

Зауважимо, що потенційні горби валентної зони (ВЗ) є місцями локалізації дірок (показані штрихуванням). Для участі в електричній поляризації під дією електричного поля діркам необхідно переміститися в найближчий потенційний горб, подолавши бар'єр висотою E_i . Про визначальний вплив потенційних бар'єрів на діелектричні властивості досліджених кристалів свідчать спостереження на них сильної температурної залежності обох частин ε^* . Важливо вказати, що в умовах випадкового потенційного рельєфу є розкид параметра E_i , в зв'язку з чим доцільно вести мову про найбільш ймовірне значення цього параметра E_{iV} .

У своїх міркуваннях виходитимемо з визначальної ролі зміщення рівня Фермі E_F в радіаційно-стимульованих змінах електричних властивостей

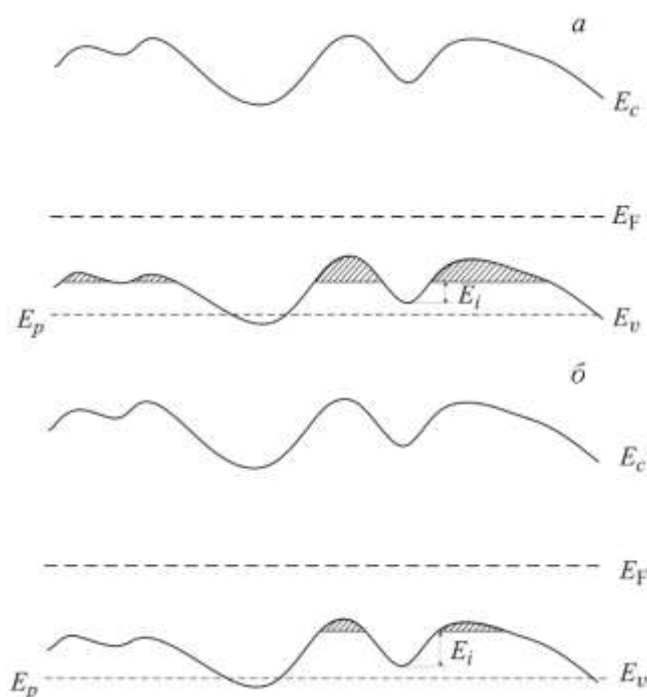


Рис. 5.15 – Енергетична діаграма кристалів $Cd_{1-x}Zn_xTe$ до радіаційного впливу (а) і на його початковому етапі (б).

кристалічних напівпровідників [236]. Початковий стан системи власних дефектів структури кристала такий, що в ній домінують дефекти акцепторного типу, і рівень E_F розташований досить близько до стелі ВЗ (рис. 5.15а). При цьому в горбах цієї зони знаходиться порівняно багато дірок, і величина E_{iV} , відповідно, мала. Внаслідок цього подолання носіями потенційних бар'єрів робить істотний вплив на ϵ' і ϵ'' , обумовлюючи їх аномально високі значення при найменшій з частот електричного поля, що використовувалися в експерименті. Однак з підвищенням частоти ці величини швидко зменшуються відповідно до дебаєвської моделі релаксації [131].

На початковому етапі радіаційного впливу спрямованість змін в системі дефектів структури досліджених кристалів визначається нерівноважністю її стану. Протікаючи при цьому різноманітні процеси:

перетворення вихідних дефектів, їхня взаємодія з дефектами радіаційної природи, дифузія і гетерування дефектів [236, 237], а також інші, – мають своїм загальним результатом зниження нерівноважності стану зазначеної системи. Причому ця зміна стану, вочевидь, пов'язана зі зменшенням концентрації атомів Te і, як наслідок, заряджених дефектів, утворених вакансіями Cd , що і породили акцепторні рівні в забороненій зоні кристала. В результаті, зі збільшенням експозиційної дози рівень E_F буде зміщуватися до середини ЗЗ. Одночасно буде зменшуватися кількість дірок в горбах ВЗ і, відповідно, збільшуватися E_{IV} (рис. 5.15 б). Це зумовить тенденцію до зменшення обох частин ε^* .

Однак подальше збільшення D призведе до переважного впливу на систему дефектів кристала радіаційних дефектів, що породжують в ЗЗ заряджені акцепторні стани. З цим припущенням узгоджується перевищення в 1,5 рази порогової енергії зміщення атомів Cd зі своїх вузлів в ґратці над аналогічною величиною для атомів Te в кристалах CdTe [238]. На даному етапі радіаційного впливу E_F зміщуватиметься до стелі ВЗ, обумовлюючи тим самим збільшення кількості дірок в горбах і, відповідно, тенденцію до зростання величин ε' і ε'' (див. рис. 5.15).

Відзначимо деяку відмінність залежностей $\varepsilon'(D)$ і $\varepsilon''(D)$ одну від одної. Так, при частоті електричного поля 12 Гц (пор. *a* і *б* рис. 5.14) в останній залежності спостерігається максимум, відсутній в першій. Ця та інші відмінності вказаних залежностей можуть пояснюватися впливом іонізуючого випромінювання на електропровідність за участю вільних носіїв заряду, яке є предметом окремого дослідження.

Добре відомо, що поверхня кристала відіграє роль геттера домішок і точкових дефектів, що містяться в його об'ємі. Ця властивість поверхні використовувалась нами для підтвердження зв'язку описаного впливу гамма-випромінювання на діелектричні постійні кристалів $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ з наявністю в їх об'ємі надлишкового Te . Очікувалось, що вплив на кристал дози випромінювання, такої ж за порядком величини, як в наших дослідах,

викличе збільшення вмісту в його приповерхневій області саме зазначеного елемента. Оскільки цей ефект є слабким, то для його виявлення потрібно усереднити результати вимірювання по досить великій кількості зразків. У наших експериментах їхня кількість склала 24. У табл. 5.6 наведено результати вимірювання вмісту кожного з компонентів кристалів, усереднені за вказаними зразкам. Як видно, в результаті радіаційного впливу в приповерхневої області кристалів збільшився вміст Te, але зменшився Cd. Ці зміни на порядок перевищують відтворюваність результатів вимірювань $|\delta X|$. Вміст Zn не змінився.

Таким чином, ультрамалі дози гамма-випромінювання істотно впливають на діелектричні властивості кристалів $Cd_{1-x}Zn_xTe$ з аномальною поляризованістю

Таблиця 5.6

Початковий вміст X , зміна вмісту після впливу іонізуючого випромінювання ($D = 30 \text{ P}$) ΔX і при повторному вимірюванні $|\delta X|$ для серії зразків $Cd_{1-x}Zn_xTe$

Елемент	Вміст, ат. %		
	X	ΔX	$ \delta X $
Cd	43,604	-0,054	0,008
Zn	4,783	0,001	0,010
Te	51,608	0,093	0,004

в низькочастотній області. Ця особливість властивостей визначається особливим станом системи власних дефектів, при якому рівень Фермі зміщений досить близько до верху валентної зони, а також великомасштабним потенційним рельєфом. Виникнення такого стану пов'язане з відхиленням складу кристалу від стехіометричного в бік надлишку Te. Встановлені закономірності важливі з точки зору як модифікації іонізуючим випромінюванням електричних властивостей

зазначених кристалів, так і прогнозування стабільності технічних характеристик електронних приладів, що піддаються радіаційному впливу.

5.3 ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 5

1. Композити, створені на основі кристалів $Cd_{1-x}Zn_xTe$ або $ZnSe(Al)$ та діелектричної матриці, при дії слабкого потоку світла володіють якісно іншими частотними та спектральними характеристиками фотодіелектричного ефекту порівняно з цими ж кристалами. Ця відмінність фотоелектричних властивостей зумовлена визначальною роллю локалізованих станів носіїв заряду на поверхні кристалітів в композиті.
2. Встановлено, що потік гама-випромінювання ізотопу ^{137}Cs з експозиційною потужністю досі всього 700 мкР/годину чинить суттєвий вплив на комплексну діелектричну проникність кристалів $Cd_{1-x}Zn_xTe$ в низькочастотній області на відміну від електропровідності цих же кристалів в постійному електричному полі. Зазначена властивість кристалів пояснена нерівноважним станом системи власних дефектів внаслідок відхилення складу від стехіометричного, що утворився при рості кристала з розплаву.
3. Встановлено, що ультрамалі дози (10 – 40 Р) гама-випромінювання ізотопу ^{60}Co суттєво впливають на діелектричні властивості кристалічних систем $Cd_{1-x}Zn_xTe$ з аномальною високою поляризуемістю в низькочастотній області. Ці зміни пов'язані з відхиленням складу кристала від стехіометричного у бік надлишку Te , внаслідок чого утворився особливий стан системи власних дефектів, коли рівень Фермі зміщений досить близько до стелі валентної зони та існує великомасштабний потенціальний рельєф.

4. Вплив електромагнітного випромінювання надвисокої частоти на діелектричні властивості кристалів $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ в низькочастотній області визначається початковим станом дефектно-домішкової системи досліджуваного зразка. Під дією випромінювання ця система зазнає змін, які у випадку кристалів з підвищеним рівнем поляризованості зумовлюють зниження рівня дисипації енергії електромагнітного поля.

Результати, викладені у розділі 5, опубліковано у роботах: [175], [191], [214], [226], [232].

РОЗДІЛ 6

СТРУКТУРА, МОРФОЛОГІЯ ПОВЕРХНІ ТА ЕЛЕКТРОФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ БАГАТОКОМПОНЕНТНИХ ПОКРИТТІВ WC І ВИСОКОЕНТРОПІЙНОГО СПЛАВУ Ti-V-Zr-Nb-Nf

В трьох попередніх розділах розглядалися електричні та фотоелектричні властивості неоднорідних та негомогенних кристалічних систем порівняно простого складу. Разом з тим давно відомі і вже знайшли практичне використання багатоконпонентні кристалічні системи різного складу. Природно очікувати, що різні чинники можуть зумовлювати неоднорідність складу та будови таких систем, зумовлюючи тим самим особливості їхніх електричних властивостей. Тому цей розділ присвячено зазначеним властивостям багатоконпонентних систем.

6.1. Структура і морфологія поверхні покриттів WC, отриманих іонно-плазмовим методом

У трьох попередніх розділах показано, що вирощування в істотно нерівноважних умовах зумовлює утворення неоднорідності та негомогенності кристалів різного складу, а відтак суттєво впливає на їхні електрофізичні властивості. У зв'язку з цим становить інтерес дослідити вплив істотно нерівноважних умов формування на структуру, електрофізичні властивості та морфологію поверхні полікристалів карбиду вольфраму (WC), адже, згідно [239], ці матеріали характеризуються виникненням не лише неоднорідностей складу, але й різних фаз при різних умовах одержання.

Зазначимо, що карбід вольфраму давно привертає увагу дослідників своїми унікальними фізичними властивостями. У практичному плані особливе значення мають високі твердість і зносостійкість цього матеріалу [239]. Однак як при вивченні фізичних властивостей, так і при практичному застосуванні WC виникають істотні труднощі, зумовлені комбінованим

ковалентно-металево-іонними типом зв'язку атомів цього матеріалу [239]. Дана особливість хімічного зв'язку призводить до того, що в залежності від умов отримання формуються різні структурні модифікації WC, які, природно, різняться своїми фізичними властивостями [239]. Остання обставина має першорядне значення при отриманні шарів матеріалу на металевій основі, в зв'язку з їх широким застосуванням в металообробці та інших галузях машинобудування.

Традиційні іонно-плазмові методи отримання шарів WC вимагають попереднього створення катодів з карбіду вольфраму, що значно ускладнює можливості легування таких шарів добавками, які покращують їхні технічні характеристики. З цієї причини існує підвищений інтерес до нових методів формування шарів WC на металевих основах.

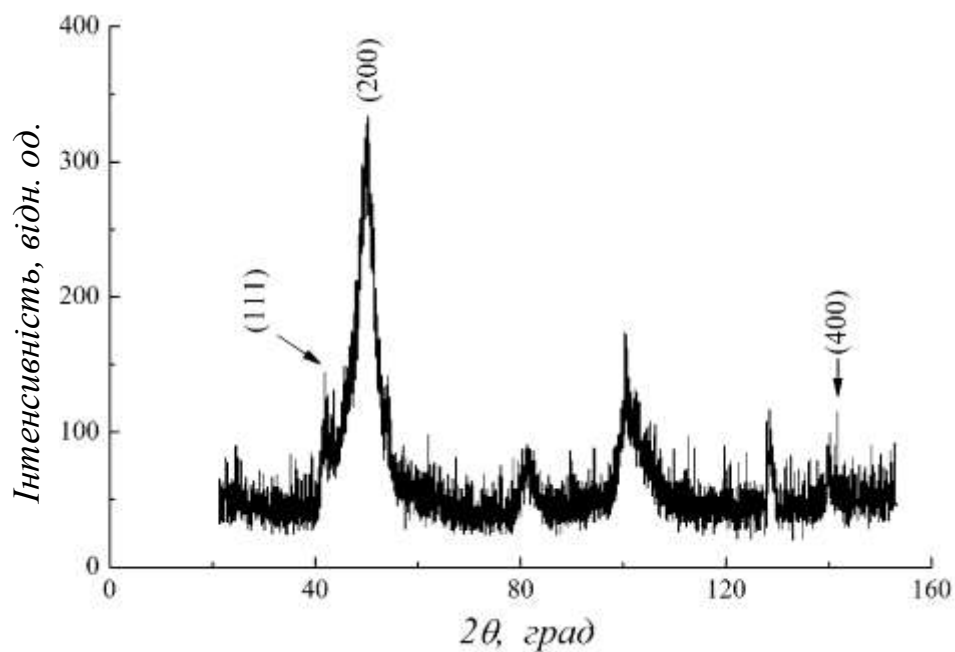
У Національному аерокосмічному університеті ім. М.Є. Жуковського «ХАІ» розроблено та реалізовано в дослідній установці метод формування багатокомпонентних, багат шарових покриттів шляхом розпилення численних катодів-мішеней, виготовлених з окремих компонентів покриття [241]. Істотно, що управління технологічними параметрами процесу формування покриття дозволяє контролювано змінювати в широких межах його склад, середню енергію та щільність потоку осаджених іонів і атомів [242]. Важливо, що процес осадження зазначених частинок є істотно нерівноважним. Все це дозволяє формувати покриття заданого складу, включаючи градієнтні, що знаходяться в різних фазово-структурних станах. Тому нашою метою є експериментальне дослідження кристалічної структури, морфології та електрофізичних властивостей покриттів WC конденсованих зазначеним вище методом на підкладки з різних металевих сплавів.

Досліджені покриття були сформовані шляхом розпилення численних катодів-мішеней, виготовлених з чистих вольфраму (ВА 99.95) і вуглецю (графіт спектроскопічний ОСЧ-73). Зазначимо, що параметри аномального тліючого розряду в системі інверсного магнетронного розпилення з

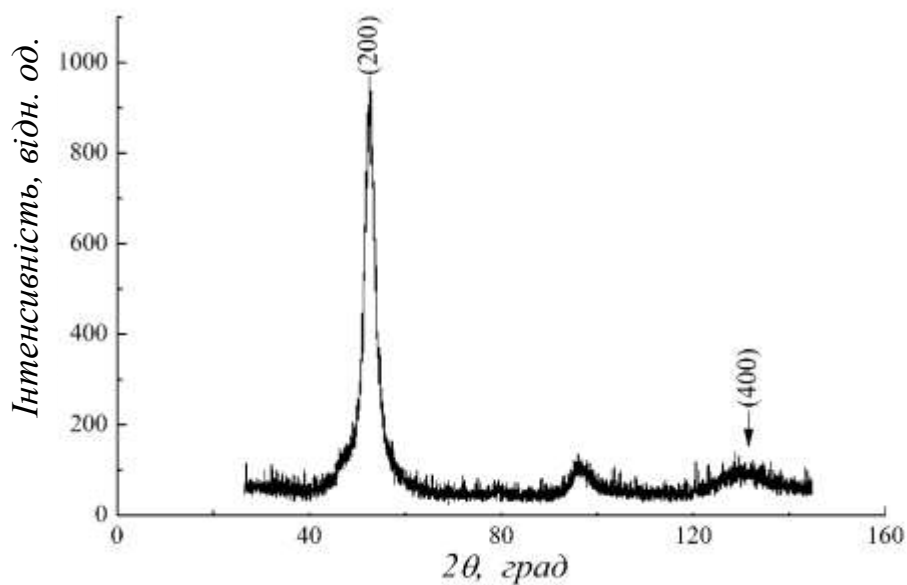
розділеними катодами, що використовувалася для напильня покриттів WC, було змодельовано в [243]. Товщина покриттів становила 4-9 мкм. Осадження здійснювалось зі швидкістю 0,5 мкм / год на ділянки підкладок розміром 10×40 мм, виготовлених з бронзи БрАЖ9-4 і нержавіючої сталі 12ХН10Т. Спочатку ці ділянки мали шорсткість, яка відповідає 7 класу. Морфологію поверхні покриттів досліджували за допомогою растрового електронного мікроскопа РЕМ-106 (Selmi, Суми), а їхню структуру – за допомогою рентгенівського дифрактометра ДРОН-2. В останньому випадку застосовували випромінювання FeK α 1-компоненти з довжиною хвилі $\lambda = 1.936042 \text{ \AA}$ ($U = 32 \text{ kV}$; $I = 12 \text{ mA}$). Для визначення типу кристалічної ґратки покриття WC використовували програму Crystallographica Search-Match (CSM) [244]. Ця програма також використовувалась для обробки рефлексів (200) і (400) при визначенні мікроструктури покриття. З метою віднімання інструментальної складової напівширини тих же рефлексів були отримані два дифракційних рефлeksi від зразків монокристалічного кремнію, вирізаних по площинах (110) і (331). При дослідженні неоднорідності електроопору системи шар WC – підкладка застосовували вимірювач імітансу LCR-819 (фірми Instek, Тайвань) в поєднанні з оригінальною вимірювальною коміркою, описаною в роботі [234]. При цьому локальність вимірювання електроопору становила 0,1 мм.

Проведені структурні дослідження показали, що основна складова покриттів є нестехіометричним карбідом вольфраму WC_{1-x}, який описаний в картотеці програми CSM під номером 20-1316. Причому у покриттів з найбільшою товщиною (8,8 мкм) проявляється переважний напрямок росту кристалітів, тобто текстура. Таким напрямком є [100]. Одночасно з появою в покритті текстури послаблюється рефлекс випромінювання від площини (111). Це характерно для покриттів, осаджених на підкладку як з бронзи, так і зі сталі (аустеніту) (рис. 6.1 і 6.2 відповідно). Важливо, що в всіх випадках напівширина рефлексів істотно перевищує той же параметр для рефлексів від матеріалу підкладки із зазначених сплавів.

У зв'язку з цим становить інтерес дослідити мікроструктуру кристалітів в покритті, виконавши вимірювання характерного розміру блоків D , а також спотворення кристалічної ґратки ϵ . При проведенні такого дослідження



a



б

Рис. 6.1 – Дифрактограми покриттів WC товщиною 4,7 мкм (а) і 8,8 мкм (б), осаджених на підкладках з бронзи.

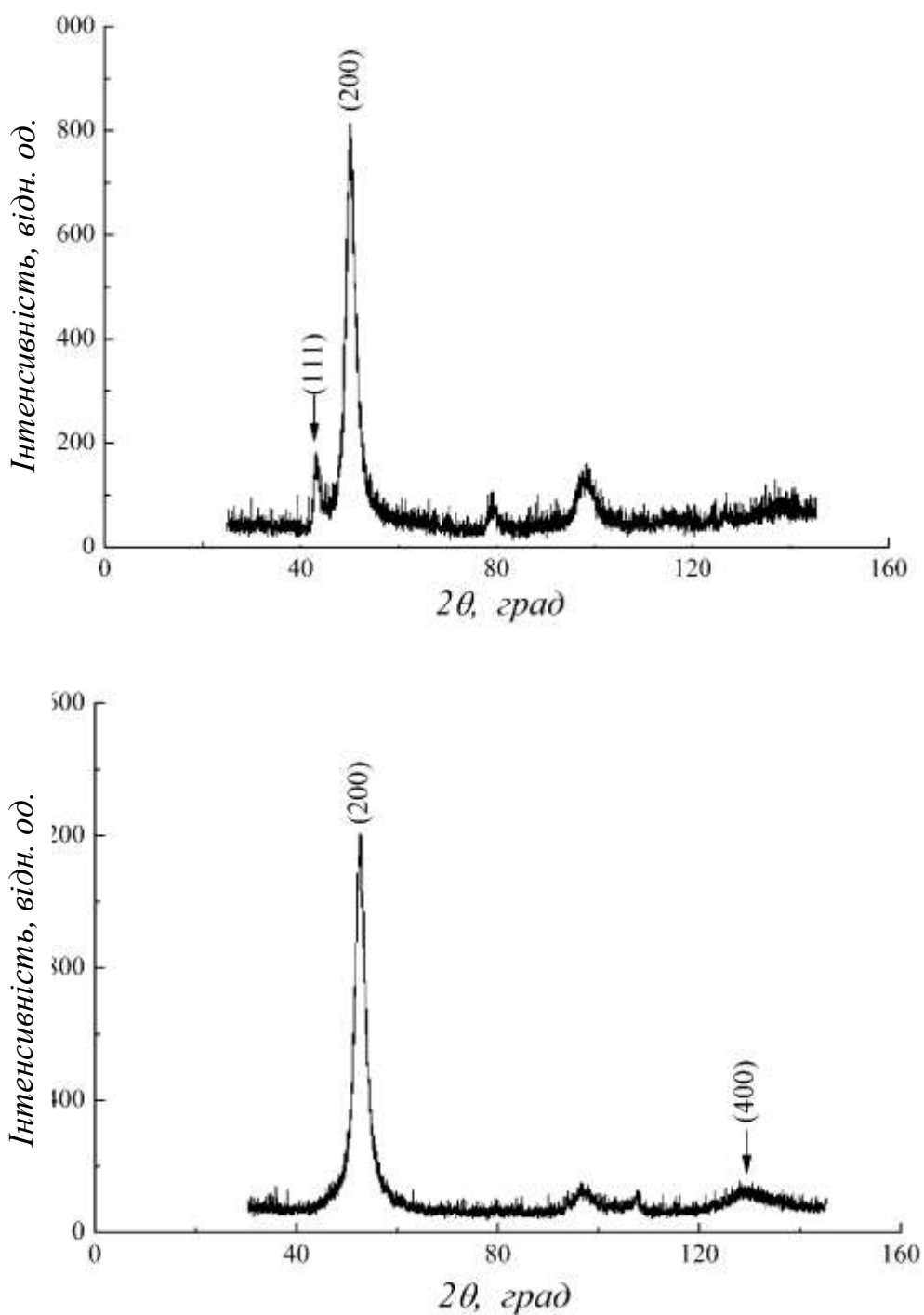


Рис. 6. 2 – Дифрактограми покриттів WC товщиною 4,7 мкм (а) і 8,8 мкм (б), осаджених на підкладках зі сталі.

застосовували Williamson-Holl – метод, заснований на одержанні для різних рефлексів залежності, що зв'язує величини D і ϵ . Причому в координатах β [nm^{-1}] і Q [nm^{-1}] ця залежність є прямою, що описується функцією

$$\beta = \frac{1}{D} + 2\varepsilon Q,$$

в якій β – напівширина дифракційного рефлексу, ε – спотворення кристалічної ґратки, Q – параметр, що враховує кут дифракції.

При проведенні зазначеної прямої використовували дані для згаданих рефлексів (200) і (400). Встановлено, що характерний розмір блоків становить близько 30 нм, а викривлення ґратки – 0,003 нм. Настільки малі спотворення ґратки дозволяють зробити висновок, що саме наявність наноблоків є основною причиною виявленого розширення рентгенівських рефлексів.

Суттєвою особливістю досліджених покриттів є також вплив на морфологію їхньої поверхні цілого ряду чинників: віддаленості вибраної ділянки від краю підкладки, її матеріалу та шорсткості. Причому численними дослідженнями встановлено, що зміна шорсткості підкладки в результаті іонної очистки, в свою чергу, залежить від співвідношення коефіцієнтів розпилення елементів, які входять до складу підкладки, режиму іонної очистки та інших умов досліду. Очевидно, більш детальні дослідження морфології покриттів WC в залежності від тих чи інших факторів є предметом нових експериментів. Тому ми зупинимося лише на впливі на морфологію покриття віддаленості ділянки відносно краю підкладки. Зображення різних ділянок поверхні досліджених покриттів показані на рис. 6.3. Як бачимо, в морфології всіх ділянок виявляються кристаліти різних розмірів. Однак для ділянок з центральної частини підкладки типові кристаліти з меншим характерним розміром.

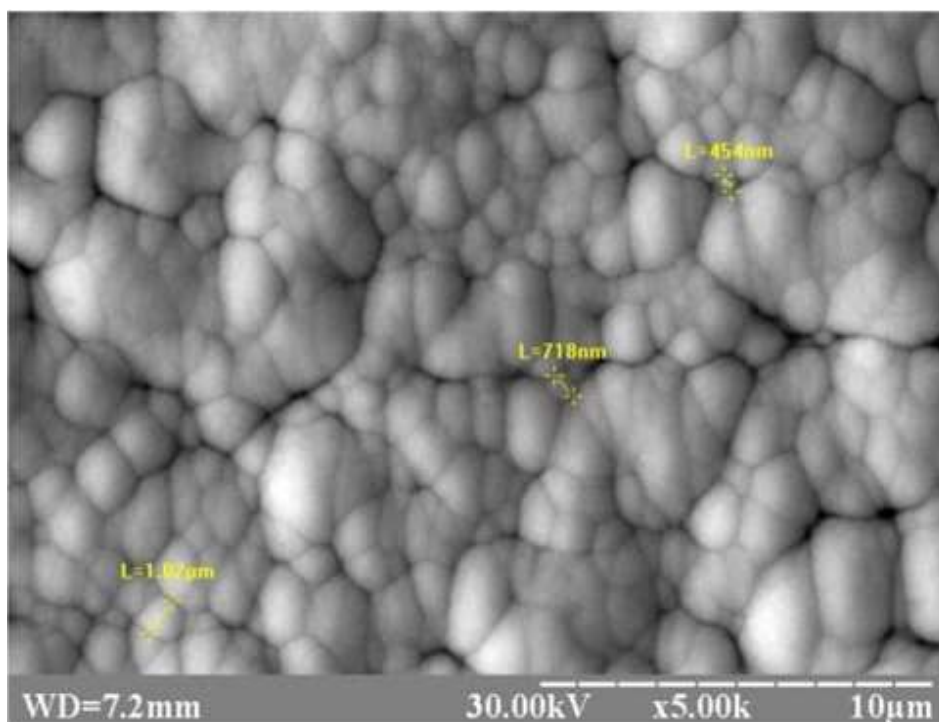
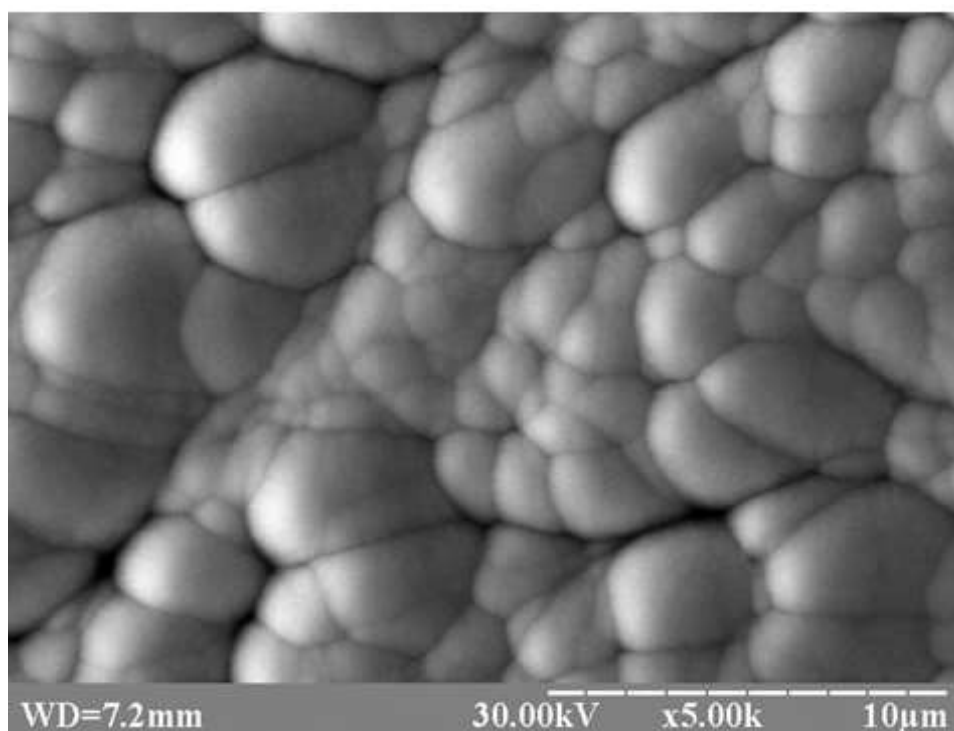
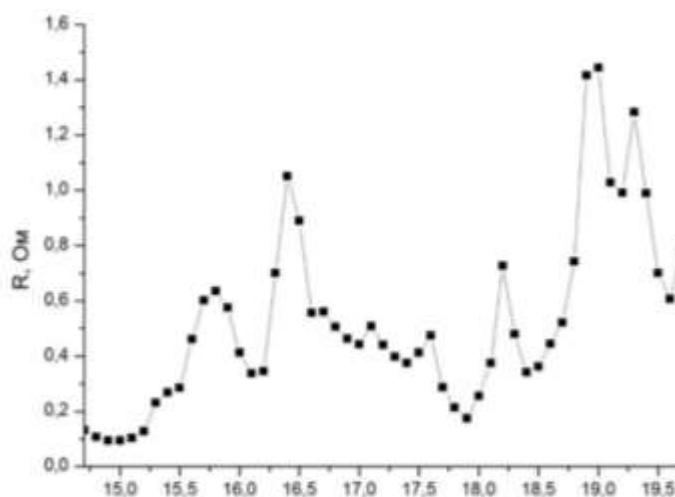
*a**б*

Рис. 6.3 – Мікрофотографії типових ділянок поверхні покриттів WC на підкладці з бронзи, розташованих в її центрі (а) і поблизу кромки (б).

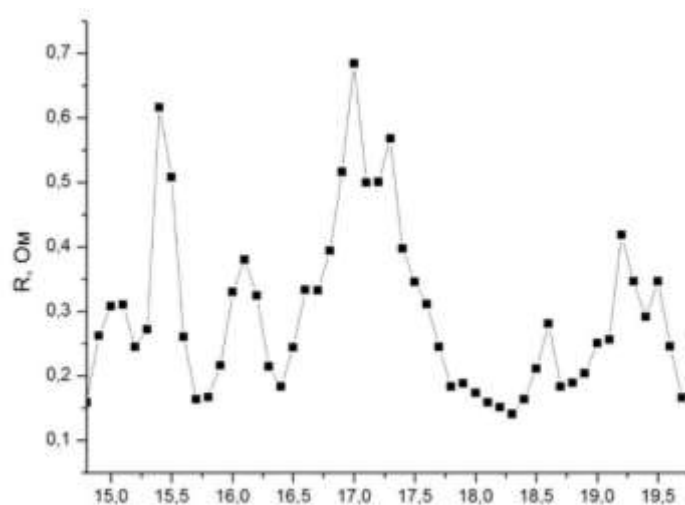
Електрофізичні властивості карбиду вольфраму, отриманого у вигляді об'ємних зразків або шарів, досліджені в порівняно малій кількості робіт

[239]. Разом з тим такі дослідження становлять безсумнівний як науковий, так і практичний інтерес. Тому зазначеним вище оригінальним методом нами досліджувався розподіл уздовж довжини підкладки електроопору R системи покриття WC – підкладка. Одержані координатні залежності R показано на рис. 6.4.



Відстань від краю, мм

а



Відстань від краю, мм

б

Рис. 6.4 – Розподіл по довжині підкладки електроопору системи шар WC – підкладка, типове для шару, нанесеного на бронзову (а) і сталеву (б) підкладку.

З цього малюнка можна бачити, що при переміщенні в напрямку довжини підкладки досліджена величина розподілена істотно нерівномірно –

спостерігаються різкі зміни R в межах областей протяжністю близько декількох часток міліметра. При цьому протяжність таких областей на два і більше порядків перевищує характерний розмір кристалітів в досліджених покриттях (див. рис. 6.4).

Першорядне значення для формування дефектної структури, морфології поверхні, а також електрофізичних властивостей досліджених покриттів має, на наш погляд, істотно нерівноважний характер взаємодії іонно-плазмового потоку з підкладкою як в процесі її попереднього очищення, так і при формуванні покриття. Закономірності такої взаємодії, вочевидь, визначаються середньою енергією іонів, щільністю їх потоку поблизу підкладки, її температурою та іншими факторами. Це припущення підтверджує, як відзначалося вище, наявність в покриттях WC текстури, що, згідно з [242], свідчить про значний вплив параметрів іонно-плазмового потоку на умови формування покриття.

Природа неоднорідності електроопору дослідженої системи покриття – підкладка, на нашу думку, є предметом окремого дослідження. Зокрема, особливий інтерес становить з'ясування ролі у виникненні цієї неоднорідності модифікації приповерхневого шару підкладки під дією іонів з високою енергією.

Таким чином, на підкладках з різних сплавів методом розпилення численних катодів-мішеней з чистих вольфраму та вуглецю отримано покриття карбиду вольфраму. Покриття містять наноблоки з характерним розміром 30 нм і мають текстуру, яка спостерігається на більш товстих покриттях. Встановлено, що морфологія покриттів чутлива до складу матеріалу підкладки, якості обробки її поверхні, а також енергії іонів при підготовці поверхні до формування покриття. Електроопір системи покриття – підкладка характеризується великомасштабною неоднорідністю. Отримані дані дозволяють зробити висновок про те, що завдяки осадженню в істотно нерівноважних умовах є широкі можливості управління дефектною

структурою і відповідно фізичними властивостями покриттів карбиду вольфраму [246, 247].

6.2. Склад, структура та мікротвердість багатокomпонентних покриттів на основі WC

У попередньому підрозділі розглянуті особливості складу, структури, морфології поверхні та електрофізичних властивостей покриттів карміду вольфраму у зв'язку з нерівноважними умовами їхнього формування та відповідно негомogенністю. Ці покриття одержані за допомогою розробленої у Національному аерокосмічному університеті ім. М. Є. Жуковського «Харківський авіаційний інститут» нової іонно-плазмової розпорошувальної системи [248], яка є різновидом інверсних магнетронних систем [249]. Система забезпечує розпорошення великої кількості катодів-мішеней простої конструкції, виготовлених з окремих компонентів покриття. Завдяки відсутності принципових обмежень на розміри катодів-мішеней існує можливість формування однорідних по площі покриттів практично будь-якого складу.

Разом з тим наш досвід експлуатації зазначеної системи свідчить про те, що на процес розпорошення катодів-мішеней прискореними іонами впливає низка взаємопов'язаних параметрів (електричні потенціали на електродах розпорошувальної системи, струм через соленоїди магнітної системи, тиск плазмо-утворюючого газу тощо). Наслідком цього може бути розпорошення інших конструктивних елементів технологічної камери, а відтак некероване легування покриття додатковими компонентами. Тому становить інтерес дослідити вплив на структуру та мікротвердість покриттів WC, що сформовані за допомогою розпорошувальної системи, металів зі складу її конструкційних елементів.

Досліджені покриття були сформовані на підкладках зі сталі 14X1. При цьому застосовувались секціоновані катоди-мішені з чистих вольфраму та

графіту. Товщина покриттів становила 3-6 мкм. Вміст додаткових елементів у складі отриманих покриттів обумовлений розпорошенням елементів технологічного відсіку, а саме електричних екранів. Розпорошення цих екранів контролювалось за допомогою електричного потенціалу на них під час формування покриттів. Склад отриманих покриттів досліджували за допомогою растрового електронного мікроскопу РЕМ-106.

Рентгеноструктурний аналіз покриттів виконувався на дифрактометрі ДРОН-4-07 в мідному $\text{Cu-K}\alpha$ -випромінюванні з використанням нікелевого селективно поглинаючого фільтра. Відбиті від зразка промені реєструвалися сцинтиляційним детектором. Інструментальні умови зйомки дифрактограм були однакові для всіх зразків.

Дифрактограми піддавали стандартній обробці (відокремлення фона, виділення $\text{K}\alpha_1$ -дублета, апроксимація дифракційних піків функцією псевдо-Фойгта), що необхідно для розрахунку параметрів структури покриттів.

Розрахунок області когерентного розсіювання (ОКР) зразка виконували за формулою Шерера [250]

$$D = \frac{\lambda}{\beta \cdot \cos(\theta)},$$

де D – розмір ОКР, λ – довжина хвилі рентгенівського випромінювання, β – дійсне фізичне розширення, θ – кут дифракції. Слід зазначити, що формула Шерера дає приблизний розмір ОКР, оскільки враховує тільки розширення дифракційних піків, зумовлене розмірними ефектами. Але оскільки не на всіх дифрактограмах є лінії двох порядків, розрахунок проводився саме цим методом, а не Вільямсона-Хола [251]. Аналіз виконувався для лінії, зумовленої площинами (111). В якості зразка для визначення інструментального розширення ліній використовували відпалений порошок кремнію. Використовуючи значення інтегральної напівширини ліній еталонного зразка, отримали інструментальну функцію, що використовувалась для виділення з загального розширення ліній зразка

дійсного розширення β . Вимірювання мікротвердості зразків виконували за допомогою мікротвердоміра ПМТ-3 при масі навантаження 20 г.

6.2.1. Хімічний склад покриттів

Склад досліджених зразків покриттів наведено в таблиці 6.1. З неї бачимо, що окрім основних компонентів покриттів - W та C - у їх складі спостерігається певна кількість інших елементів, зокрема: Fe, Mo, Cr, Ni, Ti та O. Вміст останнього компоненту в складі покриттів, ймовірно, обумовлений адсорбцією парів води поверхнею зразків під час їхнього встановлення в технологічний відсік електронного мікроскопу. При цьому відсутність в складі покриттів H може пояснюватись низкою чутливістю датчика аналізатора мікроскопу до легких елементів.

Таблиця 6.1

Вміст елементів в зразках покриття

№ зразка	Масовий вміст елементів у покритті, ат. %								Мікротвердість, ГПа
	W	Fe	Mo	Cr	C	Ni	Ti	O	
13	75,6	6,5	9,2	1,3	4,8	-	-	2,6	17,5
67	72,4	6,9	11,9	1,2	4,5	-	2,8	0,3	5,0
83	68,6	8,6	11,9	1,4	4,3	-	3,2	2,0	5,5
52	63,7	15,2	9,3	4,8	4,2	1,6	-	1,2	4,7
99	61,8	15,2	10,8	3,1	4,3	0,9	3,4	0,5	3,9
55	43,5	32,1	5,9	9,8	2,9	4,1	-	1,7	6,0

Згідно з наведеними в таблиці даними, вміст W в зразках змінюється в широких межах. Причому зі зменшенням вмісту цього елемента зростає вміст заліза. У той же час вміст хрому несуттєво змінюється від зразка до зразка. Нікель і титан виявлені лише в деяких зразках. Зазначимо, що вміст цих двох елементів порівняно невеликий.

Наявність у складі покриттів Fe, Cr, Ni та Ti, на нашу думку, обумовлена тим, що при формуванні покриттів окрім катодів-мішеней керовано розпорошувались електричні екрани зі сталі 12Х18Н9Т, до складу якої й входить ці елементи.

6.2.2. Кристалічна структура та мікротвердість покриттів

Типова для досліджених покриттів рентгенівська дифрактограма показана на рис. 6.5. Згідно з результатами розрахунку структурних та суб-

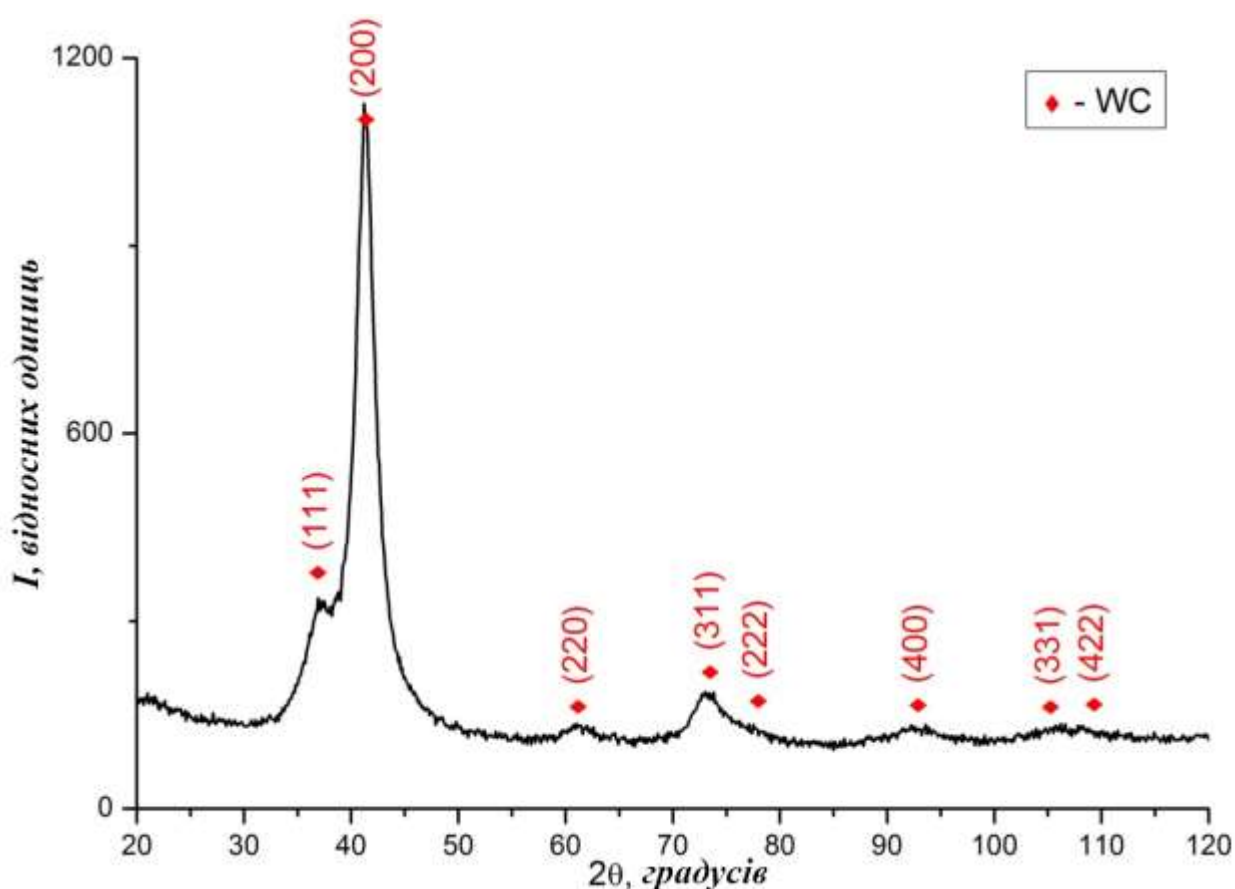


Рис. 6.5 – Типова для покриттів WC рентгенівська дифрактограма.

структурних характеристик, в покриттях виявлено лише кубічний карбід вольфраму WC (структурний тип B1, просторова група №225 [251]) з досить малим розміром ОКР. При цьому в усіх зразках параметр решітки карбиду вольфраму значно перевищує відоме з літературних джерел значення

($a = 4,215\text{Å}$ [252]). Швидше за все, це зумовлено наявністю в покриттях механічних макропружень.

Порівняльний аналіз розміру ОКР, періоду решітки та мікротвердості зразків покриттів показав (рис. 6.6), що зі збільшенням першого

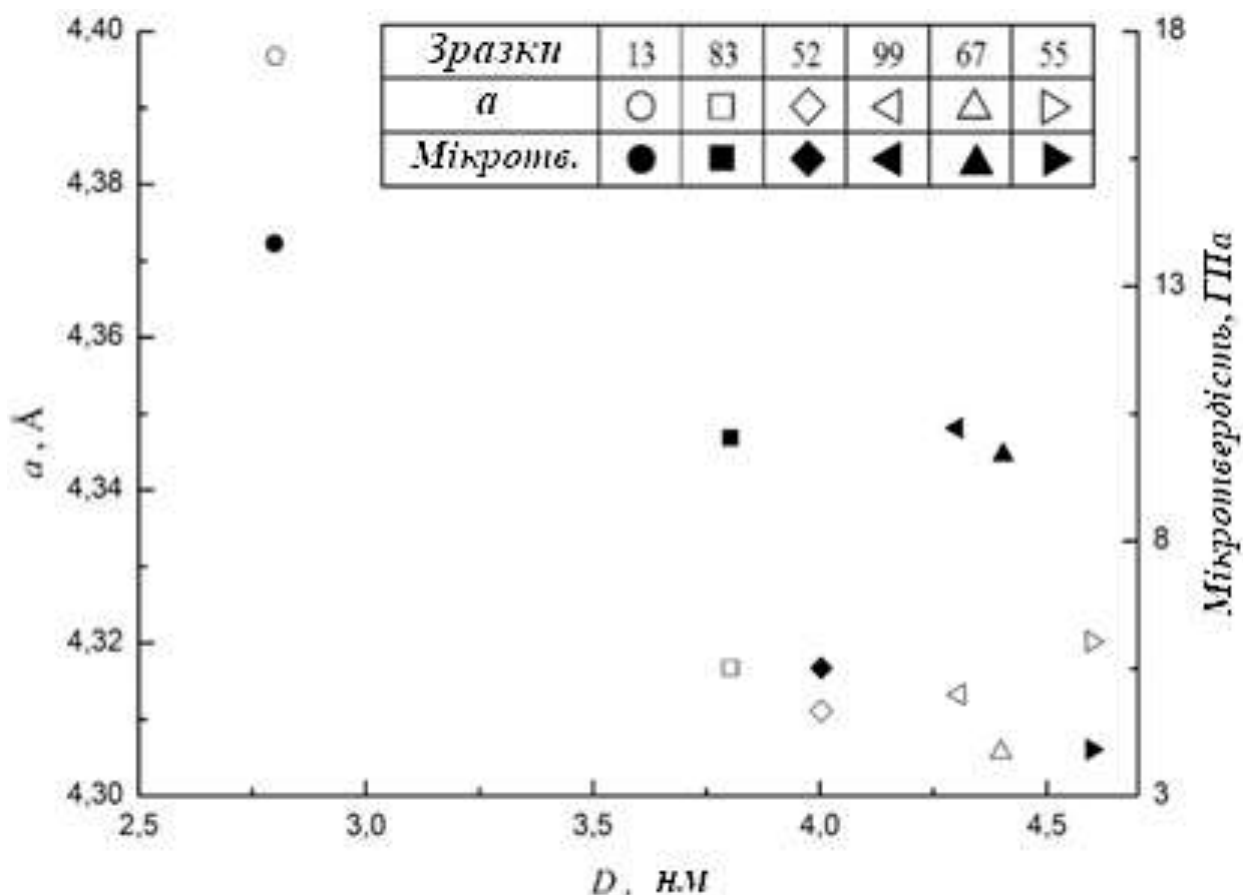


Рис. 6.6 – Залежність від розміру області когерентного розсіювання параметра решітки та мікротвердості зразків покриттів WC.

параметру спостерігається тенденція до зменшення двох інших. Причому у одного зі зразків покриття мікротвердість досягає 17 ГПа, що є цілком прийнятним показником для захисних покриттів на основі карбиду вольфраму [253 – 255].

Важливою особливістю досліджених зразків покриттів є наявність в більшості з них текстури (200). Це узгоджується з результатами досліджень структури покриттів WC, наведеними в попередньому підрозділі.

Викладені дані, вочевидь, свідчать про визначальний вплив не лише складу, але й суттєво нерівноважних умов формування на структуру та мікротвердість досліджених покриттів. Саме з нерівноважними умовами конденсації атомів, характером їх взаємодії як один з одним, так і з підкладкою пов'язано виникнення текстури [255] та субструктури покриттів. Питання найбільшого послаблення впливу домішок на структуру та механічні властивості покриттів WC потребує подальших досліджень.

Підсумовуючи можна сказати, що отримані покриття на основі карбіду вольфраму, в склад яких входять метали з конструкційних елементів інверсної магнетронної розпорозувальної системи. Вперше встановлено вплив складу зазначених металів на період кристалічної решітки, розмір області когерентного розсіювання рентгенівських променів та мікротвердість зазначених покриттів. Для всієї сукупності досліджених зразків покриттів зазначені параметри пов'язані між собою. Можливо, перелічені характеристики кристалічної будови та наявність текстури визначаються не лише додатковими компонентами у складі покриттів, але й суттєво нерівноважними умовами їх формування.

Одержані дані, на нашу думку, свідчать про перспективи управління широким спектром фізико-технічних властивостей, включаючи трибологічні, багатокомпонентних покриттів на основі карбіду вольфраму при їхньому формуванні за допомогою інверсних магнетронних розпорозувальних систем з секціонованими катодними вузлами.

6.3. Склад, морфологія та електрофізичні властивості нітридних покриттів на основі високоентропійного сплаву Ti-V-Zr-Nb-Hf

У попередніх розділах показано, що неоднорідність складу і негомогенність надає визначальний вплив на електрофізичні властивості кристалів сімейства $A^{II}B^{VI}$ і твердих розчинів на їх основі. Із загальних міркувань ясно, що при збільшенні числа компонентів у кристалічній системі

змінюватиметься характер їх розподілу в об'ємі внаслідок особливостей взаємодії компонентів один з одним, а також впливу фізико-технологічних умов формування системи. У зв'язку з цим значний науковий та практичний інтерес становлять високоентропійні сплави (ВЕСи) [256, 257]. Зокрема, у роботах [258, 259] була показана перспективність застосування зміцнювальних нітридних покриттів на основі високоентропійного сплаву Ti-V-Zr-Nb-Hf, одержаних вакуумно-дуговим методом. Добре відомо, що для контролю однорідності механічних властивостей покриттів з високою локальністю зазвичай використовують метод мікротвердості. Однак застосування такого методу вимагає великих витрат часу при дослідженні неоднорідності властивостей у межах усього зразка. У роботі [234] запропоновано метод виявлення неоднорідності властивостей покриттів шляхом дослідження електричних властивостей у зразку, якому надали форму прямокутної пластини. У зв'язку з цим становить інтерес досліджувати зазначеним методом неоднорідність електроопору нітридних покриттів на основі високоентропійного сплаву Ti-V-Zr-Nb-Hf [260].

Досліджені зразки було отримано за допомогою модернізованої вакуумно-дугової установки «Булат-6». Катод для вакуумно-дугового нанесення покриттів виготовляли з високоентропійного сплаву Ti-Zr-Nb-Hf-V (Ti - 25 ваг. %, Zr - 25 ваг. %, Nb - 25 ваг. %, Hf - 15 ваг. %, V - 10 ваг.%) методом вакуумно-дугової плавки в атмосфері високочистого аргону [258] (табл. 6.2). Після відкачування вакуумної камери до тиску 0,001 Па проводили протягом 5 хв очищення і активацію поверхні підкладки бомбардуванням іонами металів, що містяться в сплаві, який випаровується. Потім при тиску азоту 0,05-0,66 Па здійснювали осадження покриттів при постійному негативному потенціалі підкладки 50-200 В та струмі дуги 85 А. Зразки мали форму прямокутної пластини з розмірами 12x4x2 мм.

Дослідження твердості матеріалів та покриттів проводили на установці «Мікрон-гама» при кімнатній температурі (навантаження $P = 0,5 \text{ Н}$) алмазною пірамідою Берковича ($\alpha = 65^\circ$). Точність визначення навантаження

P становила 10^{-3} Н, заглиблення h індентора $\pm 2,5$ нм. Визначення твердості (H_{IT}) та наведеного модуля пружності (E_r) виконували відповідно до ISO 14577-2002. Розкид даних становив $\pm 2\%$ і $\pm 5\%$ за твердістю та модулем пружності відповідно. Використовувалася характеристика нормованої твердості (H_{IT}/E_r), яка, відповідно до даних [261], характеризує структурний стан матеріалу.

Склад та морфологію поверхні зразків досліджували за допомогою растрового електронного мікроскопа РЕМ-106. Частина електронно-мікроскопічних досліджень виконана на мікроскопі JEM- 2100Fз роздільною здатністю порядку 0,1 нм при плямі зонда 0,5 нм, Неоднорідність електроопору зразків змінному струму R_{ω} в перпендикулярному до їх поверхні напрямку досліджували згаданим вище методом. Вимірювання добротності або тангенсу кута діелектричних втрат виконувалося одночасно з вимірюванням електроємності об'єкта, що досліджувався. Вибір вимірювання добротності або тангенсу кута втрат здійснювалося автоматично залежно від співвідношення активної та реактивної складових електроопору.

У табл. 6.2 представлені характеристики ВЕС складу Ti-V-Zr-Nb-Nf залежно від стану. З наведених у цій таблиці результатів видно, що даний сплав є твердим розчином на основі ОЦК решітки. Зауважимо, що вже в литому стані досліджений сплав має високі характеристики твердості. При отриманні металевого покриття фазовий склад сплаву залишається незмінним, лише дещо знижується параметр решітки. Знижений параметр ґрат і наноструктурний стан забезпечують таким покриттям твердість вище 8 ГПа. Значення співвідношення H/E_r для литого стану перевищують 0,04 що відповідає наноструктурному стану для металів. Незвичайно сильне зміцнення, характерне для литих сплавів ВЕС, пов'язане з їхньою кластерною будовою [259]. Для нітридного покриття ВЕС складу Ti-V-Zr-Nb-Nf фіксуються високі значення твердості, що досягають 60 ГПа. Розкид значень

твердості у всіх досліджених станах не перевищує допустимі значення, що свідчить про досить однорідні властивості покриттів за твердістю.

Таблиця 6.2

Характеристики високоентропійного сплаву Ti-V-Zr-Nb-Hf залежно від стану

Стан	Тип решітки	Параметр решітки, нм	H_{IT} , ГПа	E_r , ГПа	H/E_r
Початкове	ОЦК	0,3389	$4,2 \pm 0,2$	90 ± 3	0,047
Металево покриття	ОЦК	0,3264	$8,1 \pm 0,3$	106 ± 5	0,077
Нітридне покриття	ГЦК-кубічна	0,4462	$56,0 \pm 3,5$	405 ± 20	0,138

Дослідження складу та морфології поверхні нітридних покриттів із сплаву Ti-V-Zr-Nb-Hf показало, що на ній утворилися включення, які різняться між собою складом, характерним розміром та формою. Забігаючи вперед, відзначимо також відмінність густини включень у межах кожного зі зразків. Порівняльний аналіз перерахованих характеристик включень дозволив поділити їх на три основні групи.

Найбільш численну групу (I) утворюють включення правильної форми розміром від одиниць до десятків мкм (рис. 6.7а). Вміст Zr у таких включеннях на 5 – 15 % більше, ніж у матриці. Значно рідше спостерігаються включення групи II (рис. 6.7а), у яких вміст цієї самої компоненти на 30 – 90 % більше, ніж у матриці. Причому ці включення також мають правильну форму і розмір 5 – 30 мкм. Наголосимо, що зображення даних включень у відбитих електронах відрізняється контрастом від зображень найбільш численної групи. І, нарешті, окрему групу (III) утворюють включення з найменшим вмістом Zr, що на 50 – 90 % менше, ніж у матриці зразка. У цих

включеннях містяться атоми Fe, Cr і Ni. Такі включення є найбільшими – їх характерний розмір варіюється в межах від 50 до 100 мкм – і мають неправильну форму (рис. 6.7б). У таблиці 6.3 наведено типовий для окремо взятого зразка зміст компонент складу в матриці та у включеннях перерахованих груп. Як бачимо, локальний зміст більшості компонент у зразку змінюється у широких межах.

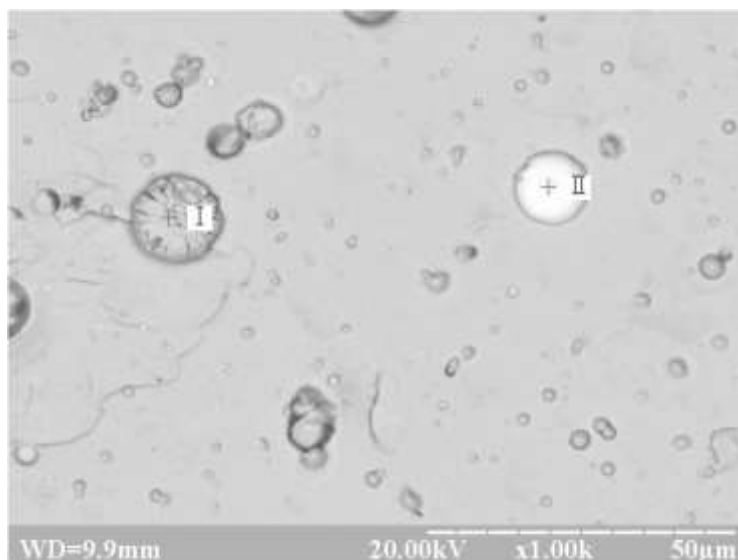
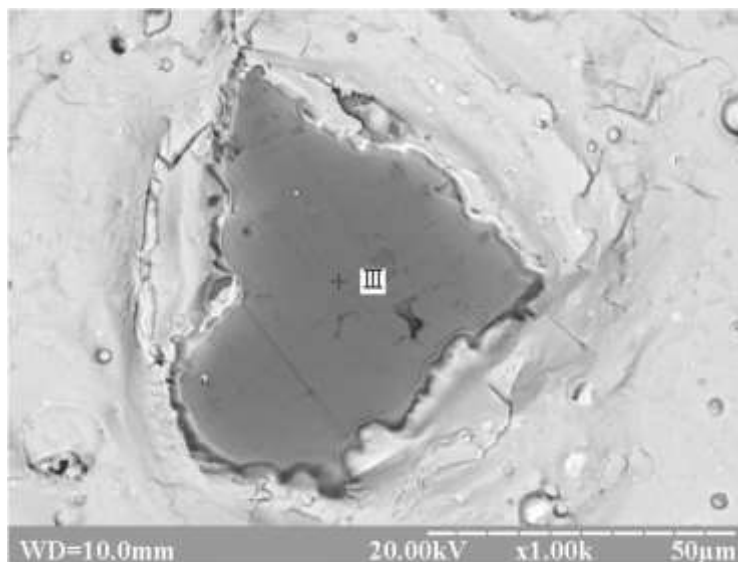
*a**б*

Рис. 6.7 – Мікрофотографії ділянок поверхні зразків із включеннями, розподіленими в I, II (а) та III групи (б).

На рис. 6.8 наведено характерні для досліджених зразків залежності опору змінному струму R та добротності Q від переміщення рухомого електрода вздовж довжини ℓ зразка. Звернімо увагу на ділянки різких змін

Таблиця 6.3

Склад матриці та включень одного із зразків Ti–V–Zr–Nb–Hf.

Вміст, ат. %	Zr	Hf	Ti	Nb	V	Fe	Cr	Ni
Матриця	33,5	31,9	17,7	11,4	5,5	-	-	-
Включення	I	35,0	32,9	16,3	11,7	4,1	-	-
	II	44,2	35,9	0,10	19,6	0,20	-	-
	III	3,1	1,9	1,5	1,9	0,90	66,5	18,1

(сплески) R у межах лінійних областей довжиною 0,2 – 0,5 мкм. Причому у випадку величини Q подібні сплески спостерігаються значно частіше.

З метою встановлення зв'язку зазначених особливостей залежностей $R_{\sim}(\ell)$ та $Q(\ell)$ з включеннями описаних вище типів нами було застосовано автоматичний підрахунок щільності останніх σ_{in} у межах області розміром 10x40 мкм². Для цього використовували програмне забезпечення ImageJ [262].

Встановлено, що, як правило, σ_{in} корелює з електроопором (рис. 6.9), але не з добротністю зразка.

При поясненні залежностей $R_{\sim}(\ell)$ досліджених зразків, на наш погляд, важливо враховувати два фактори: морфологію їхньої поверхні та наявність на ній окисних (по суті, ізолюючих) шарів. Незважаючи на свою малу товщину (до 1 мкм [263]), ці шари визначають електроопір всієї системи електроди - зразок, оскільки типовий для ВЕС(ів) різного складу електроопір становить лише сотні мкОм x см [264].

Строго кажучи, істотний внесок у R_{\sim} зазначеної системи вносять також окисні шари на виготовлених з міді електродах. Однак, очевидно, цей внесок

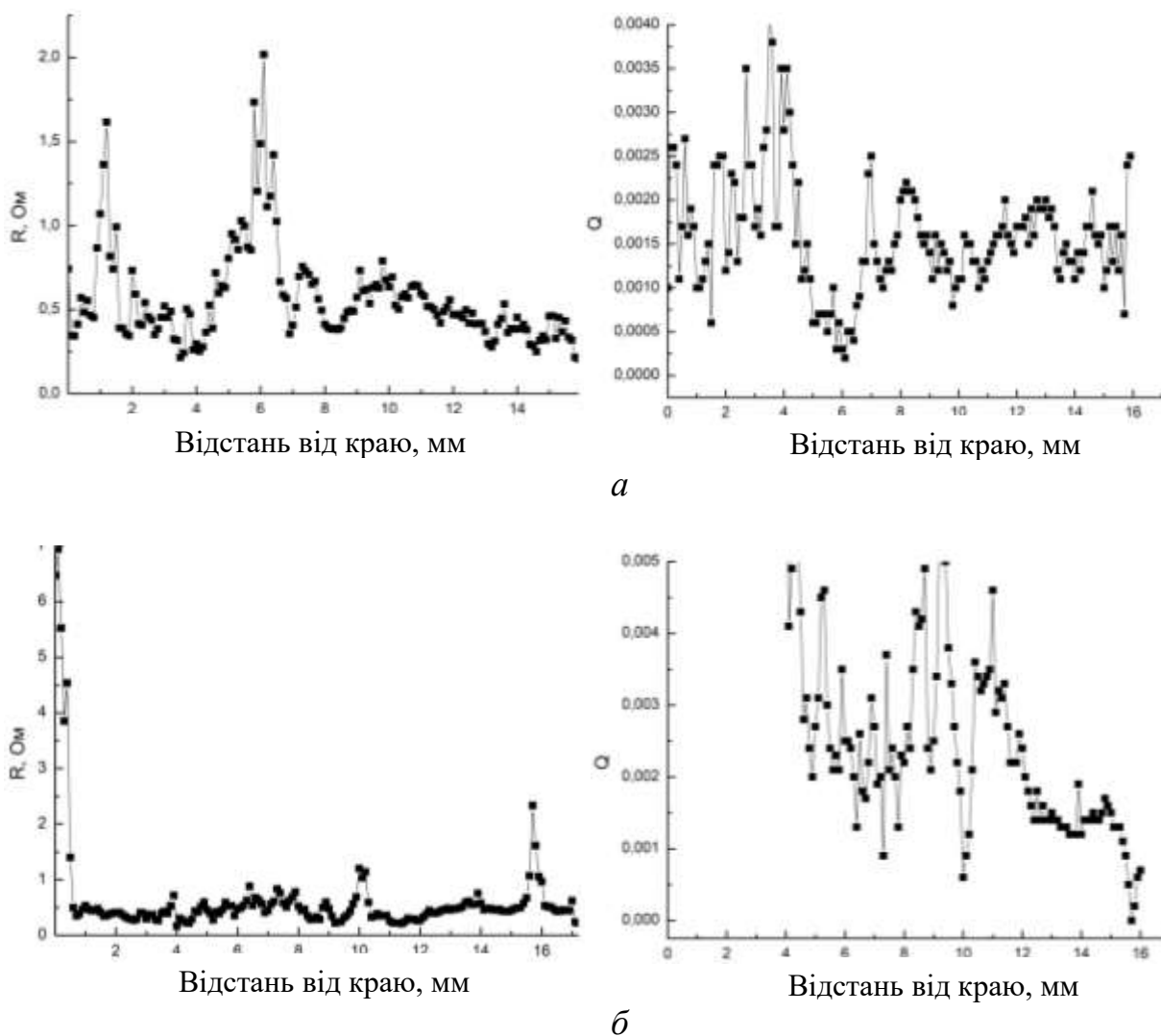


Рис. 6.8 – Характерний розподіл уздовж довжини зразка електроопору R і добротності Q . а - зразок №507, б – зразок №504.

незначно змінюється при коченні рухомого електрода по поверхні зразка. Підкреслимо, що при переміщенні електрода електричний контакт між ним і зразком відбувається лише в областях найбільших виступів поверхні (лінії 1 і 2 рис. 6.10). Тому в залежності $R_{\sim}(\ell)$ знаходить свій прояв послідовність таких контактів. Враховуючи мікроскопічні розміри виступів, можна стверджувати, що рухомий електрод одночасно контактує з великою кількістю найбільш високих виступів. Очевидно, окремі ділянки зразків характеризуються підвищеною концентрацією

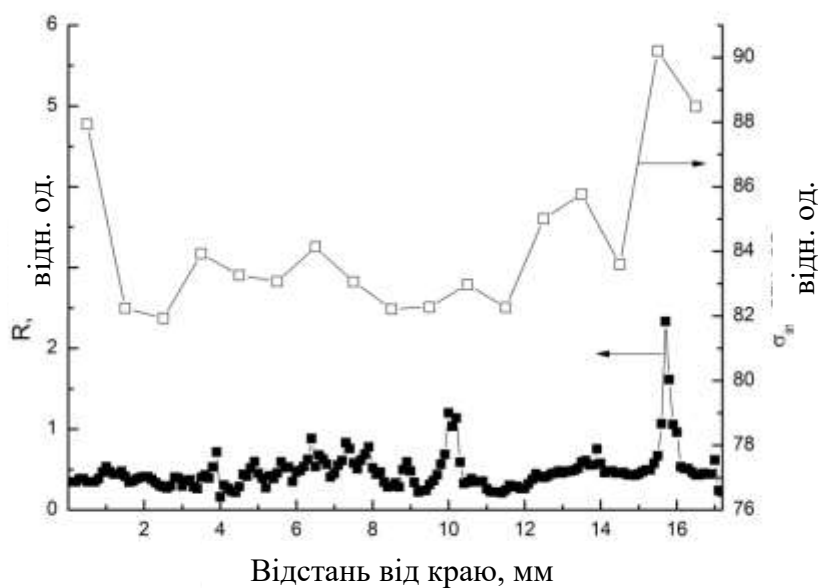


Рис.6.9 – Залежність опору змінному струму та щільності включень зразка від переміщення рухомого електрода вздовж довжини зразка.

як домінуючих виступів, так і включень різних видів. Наслідком цього є порівняно мала площа контакту рухомого електрода зі зразком і, відповідно, сплеск локального значення електроопору системи електроди – зразок. При цьому зазначена величина корелює зі щільністю включень (див. рис.6.9).

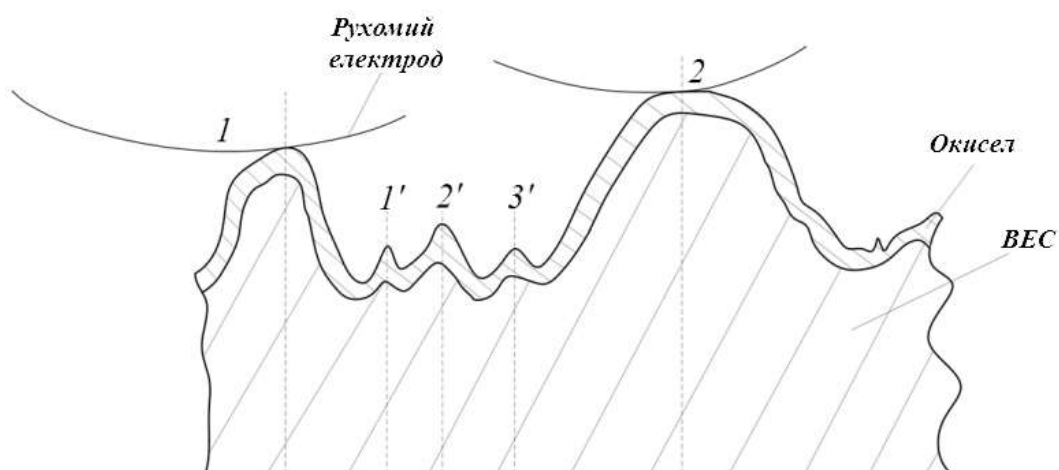


Рис.6.10 – Схематичне зображення електричного контакту під час переміщення рухомого електрода вздовж зразка.

Іншу роль у зміні з координатою опору зразка змінному струму відіграють порівняно невисокі виступи, які відокремлені від рухомого електрода повітряним зазором (рис. 6.10). Оскільки питомий електроопір повітря можна прийняти нескінченно високим, такі виступи практично не вносять вкладу в величину R_{\sim} . Разом з тим виступи утворюють з поверхнею рухомого електрода електроємність C . Тому при коченні циліндричного електрода по зразку (див. на рис. 6.10 перехід від лінії 1 до лінії 2) змінюється головним чином C , а не R_{\sim} . Цим пояснюються більш часті сплески у залежності $Q(\ell)$, що відзначалося вище.

Однією з особливостей ВЕС є неможливість збереження однорідності хімічного складу також і за перерізом зразка. Наявність у ґратах атомів із різними радіусами створює у ґратах спотворення у різних площинах. Внаслідок цього відбувається зміна хімічного складу та підтримується параметр решітки у ВЕС. Це підтверджують дослідження хімічного складу сплаву.

Як показав аналіз хімічного складу вакуумно-дугового покриття зі сплаву Ti-V-Zr-Nb-Hf-Ta, проведений за допомогою електронно-мікроскопічних досліджень на мікроскопі JEM- 2100F, спостерігається суттєва відмінність областей за складом (рис. 6.11). Так, для десяти аналізованих точок, взятих на ділянці із загальною довжиною 60 нм з кроком 6 нм, бачимо, що розкид хімічного складу покриття, отриманого зі сплаву Ti-V-Zr-Nb-Hf-Ta коливається від 13,0 до 25,5 ат.% для титану, від 14,0 до 17,0 ат.% для цирконію, від 8,0 до 17,0 ат.% для ніобію, від 13,5 до 20, 0 ат.% для гафнію, від 13,5 до 24,5 ат.% для ванадію та від 15,0 до 18,5 ат.% для танталу. Такі істотні коливання в хімічному складі не можуть не позначитися на спотворенні кристалічних ґрат та їх сполученні одне з одним. Усе це впливає на фізико-механічні характеристики покриттів.

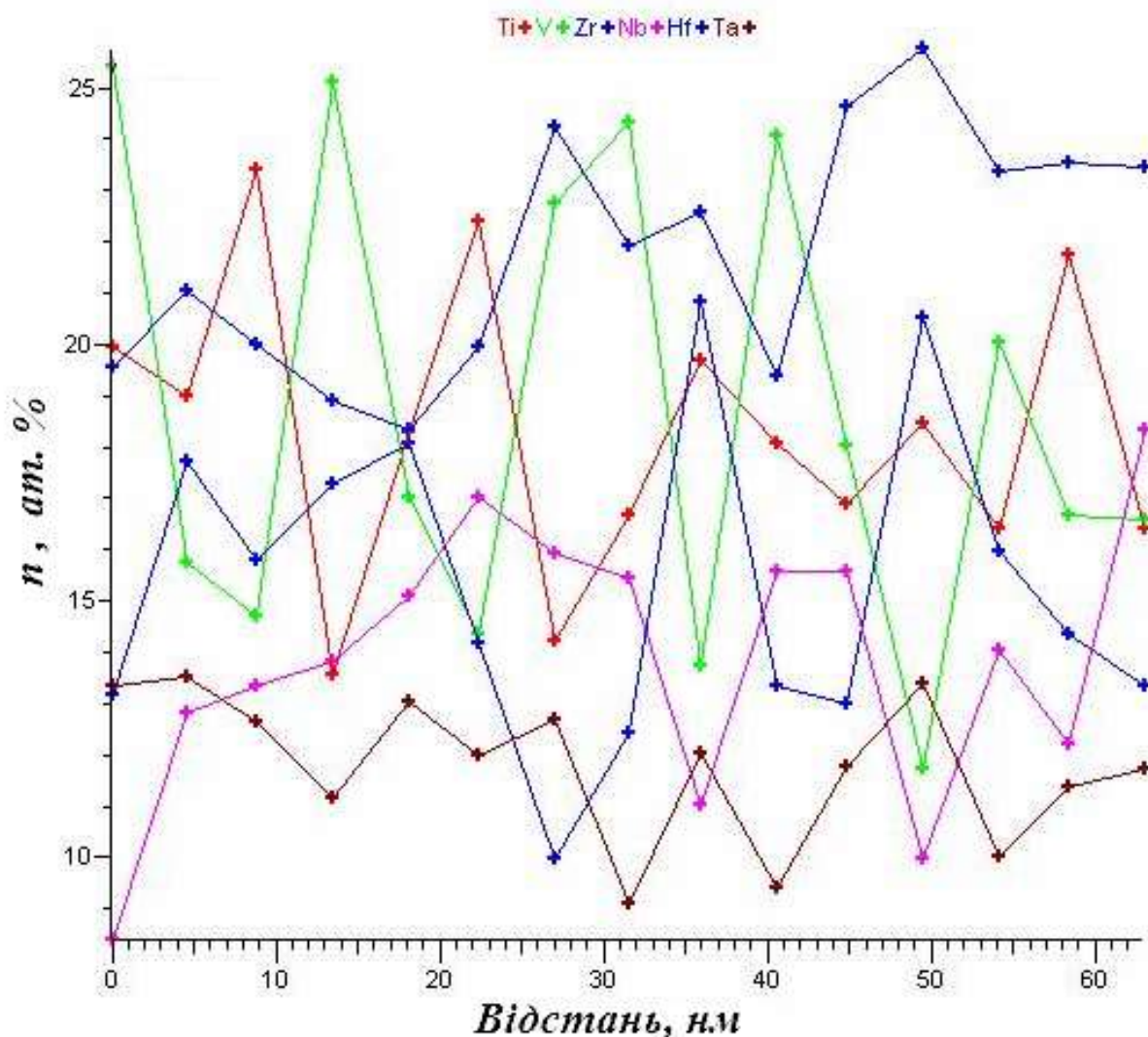


Рис. 6.11 – Розкид хімічного складу покриття, отриманого зі сплаву Ti-V-Zr-Nb-Hf-Ta у 10 точках з кроком 6 нм.

Тим не менш, незважаючи на значні локальні зміни хімічного складу досліджених покриттів, відхилення розрахованого усередненого атомного радіусу елементів, що знаходяться у вузлах кристалічних ґрат, які утворюються при даному хімічному складі, не перевищують 1.5% (табл. 6.4).

Як бачимо, досліджені вакуумно-дугові нітридні покриття на основі високоентропійного сплаву Ti-V-Zr-Nb-Hf характеризуються складною морфологією поверхні, на якій є включення різного складу, розміру та форми. При дослідженні цих матеріалів у змінному електричному полі з використанням системи з плоского та рухомого циліндричного електродів

виявляються області різких змін електроопору та добротності зразка. Причому останні відбуваються значно частіше. Ця особливість електричних властивостей пояснюється суттєвими відмінностями як у хімічному складі сплаву, так і складної морфології поверхні, характерної для вакуумно-дугових покриттів.

Таблиця 6.4

Розрахунок усередненого атомного радіусу в точках хімічного аналізу покриття зі сплаву Ti-V-Zr-Nb-Hf-Ta

Точки аналізу	Елемент, вміст ат.%						Розрахунок усередненого атомного радіусу, нм	Відхилення від середнього, %
	Nb	V	Zr	Ti	Hf	Ta		
1	8,0	24,5	13,0	20,0	19,5	15,0	0,1470	1,41
2	12,0	14,5	17,0	18,0	20,0	18,5	0,1483	0,73
3	13,0	13,5	15,0	22,5	19,0	17,0	0,1499	0,46
4	14,5	25,5	17,0	13,0	13,5	17,5	0,1493	0,06
5	14,0	17,0	17,0	18,0	17,0	17,0	0,1495	0,20
6	17,0	14,0	14,5	20,0	18,5	16,0	0,1495	0,20
Середнє значення параметра решітки, нм							0,1492	

6.4 ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 6

1. Покриття карбиду вольфраму, сформовані іонно-плазмовим методом в суттєво нерівноважних умовах, відносяться до нестехіометричних систем WC_{1-x} . Особливістю структури цих покриттів є наявність наноблоків з характерним розміром 30 нм.
2. При дослідженні в перпендикулярному до поверхні покриттів WC_{1-x} напрямку спостерігається макронеоднорідність їхніх електрофізичних властивостей, яка визначається морфологією поверхні. Морфологія

поверхні залежить від низки чинників, включаючи шорсткість поверхні підкладки.

3. Встановлена взаємна кореляція мікротвердості, сталої кристалічної решітки та області когерентного розсіювання рентгенівських промінів для багатокomпонентних покриттів на основі WC. Це надає можливість направлено покращення як механічних, так і електричних властивостей зазначених покриттів шляхом оптимізації їхнього складу та умов формування.
4. Макроскопічна неоднорідність електрофізичних властивостей нітридних покриттів на основі високоентропійного сплаву Ti-V-Zr-Nb-Hf, отриманих вакуумно – дуговим методом, визначається включеннями, що різняться між собою складом та характерним розміром. Включення виникли при формуванні покриттів.

Результати, викладені у розділі 6, опубліковано у роботах: [243], [245], [246], [255], [260].

ВИСНОВКИ

В дисертації проведено ґрунтовні експериментальні дослідження впливу умов вирощування з розплаву, легування, механічної обробки поверхні, електромагнітного випромінювання, створення композитів на основі досліджених матеріалів з огляду на формування електрофізичних та фотоелектричних властивостей кристалів $A^{II}B^{VI}$ і пов'язаних з ними неоднорідностей кристалічної структури та складу. Систематично і послідовно досліджено кристалічну структуру, морфологію поверхні, неоднорідність складу, механічні властивості у їх зв'язку з електричними властивостями покриттів WC та Ti-V-Zr-Nb-Hf. Дослідження проводилось як традиційними, так і розробленими в цій роботі експериментальними методами. Сукупність одержаних результатів вирішує важливу науково-прикладну проблему – розроблення фізичних основ формування електричних та фотоелектричних властивостей високоомних кристалів $A^{II}B^{VI}$, а також електричних властивостей покриттів WC і високоентропійного сплаву Ti-V-Zr-Nb-Hf. Основні наукові і практичні результати можна сформулювати у вигляді таких узагальнюючих висновків:

1. Встановлено закономірні зміни дійсної та уявної частин низькочастотної діелектричної проникності в межах усього об'єму кристалічних зливків $Cd_{1-x}Zn_xTe$ та $ZnSe$. Показано, що величина таких змін визначається відхиленням складу від стехіометричного й утвореними внаслідок цього власними дефектами структури і отже слугує критерієм стабільності характеристик сенсорів іонізуючого випромінювання, виготовлених з зазначених зливків.
2. Встановлено, що вплив легуючих домішок на показники діелектричних властивостей кристалів визначається не лише типом домішок, але й хімічним складом кристала, умовами росту та іншими чинниками, що

впливають на утворення точкових дефектів. Зокрема, легування атомами Cr з концентрацією 10^{18} см⁻³ суттєво покращує просторову однорідність складових низькочастотної діелектричної проникності при одночасному зниженню на (80 – 90)% рівня дисипації енергії поля в вирощених з розплаву кристалах ZnSe. У той же час легування атомами Bi (10^{-3} мас.%) кристалів CdWO₄ навпаки призводить до підвищення на порядок і більше рівня дисипації енергії поля, що пов'язано з виникненням області сильної дисперсії діелектричної проникності. Зазначені особливості впливу легування на електрофізичні властивості кристалів зумовлені взаємодією атомів домішок з різноманітними власними дефектами кристала.

3. Показано, що збільшення концентрації приповерхневих локалізованих станів носіїв заряду шляхом створення композитів на основі кристалів A^{II}B^{VI} та діелектричної матриці розширює можливості управління характеристиками фотодіелектричного ефекту в матеріалах при дії як світла, так і рентгенівського випромінювання.
4. Встановлено, що дія ультрамалих (10 – 40 Р) експозиційних доз гама-випромінювання забезпечує стабілізацію дійсної та уявної частин діелектричної проникності кристалів Cd_{1-x}Zn_xTe в низькочастотній області завдяки дифузії та подальшому захопленню точкових дефектів на гетери. З іншого боку, створення нерівноважного стану системи власних дефектів внаслідок відхилення складу від стехіометричного зумовлює чутливість зазначених кристалів до гама-випромінювання з експозиційною потужністю дози усього 700 мкР/годину. При цьому усереднені по сукупності зразків абсолютні значення змін частин комплексної діелектричної проникності, спричинених випромінюванням, закономірно зменшуються з частотою.

5. Встановлено, що наслідком суттєво нерівноважних умов формування покриттів іонно-плазмовим методом є утворення покриттів карбіду вольфраму як нестехіометричних систем WC_{1-x} . У структурному відношенні ці матеріали є наноструктурованими та містять блоки з характерним розміром 30 нм. При товщині 8,8 мкм покриття мають текстуру (100). У випадку орієнтації електричного поля перпендикулярно поверхні покриттів спостерігається крупномасштабна неоднорідність їхніх електрофізичних властивостей. Встановлена взаємна кореляція мікротвердості, сталої кристалічної решітки та області когерентного розсіювання рентгенівських промінів для багатокomпонентних покриттів на основі WC. Це надає можливість направлено покращення як механічних, так і електричних властивостей зазначених покриттів шляхом оптимізації їхнього складу та умов формування.

6. Встановлено, що макроскопічна неоднорідність електрофізичних властивостей нітридних покриттів на основі високоентропійного сплаву Ti-V-Zr-Nb-Hf, отриманих вакуумно – дуговим методом, визначається включеннями, які виникли при формуванні покриттів і різняться між собою складом та характерним розміром. Тому головною умовою отримання однорідних за своїми електрофізичними властивостями покриттів Ti-V-Zr-Nb-Hf є усунення фізико-технологічних чинників формування зазначених включень.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Markov, A.V. Role of Growth Dislocations in Forming Inhomogeneous Properties in Gallium Arsenide Single Crystals / A.V. Markov, M.G. Mil'vidskii, V.G. Osvenskii // Growth of Crystals / A.V. Markov, M.G. Mil'vidskii, V.G. Osvenskii. – Boston, MA: Springer US, 1992. – P. 183 – 196.
2. Anfimov, I. M. Uniformity of the Distribution of the Electrical Resistivity in Single-Crystal Silicon Grown by the Czochralski Method / I. M. Anfimov, V.S. Berdnikov, E.A. Vygovskaya // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved., Mater. Elektron. Tekh. – 2007. – V.4. – P. 40 – 44.
3. Дефекти структури в кристалах Cd(Zn)Te, вирощених із розплаву / Л.П. Щербак, З.І. Захарук, О.В. Копач, П.М. Фочук // Науковий вісник Чернівецького університету. Хімія. – 2014. – Вип. 722. – С. 66 – 71.
4. Nonuniformity of electrical properties for the PbTe single crystals in the growth direction / N.B. Mustafayev, G.Z. Bagiyeva, G.A. Ahmedova, Z.F. Agayev, D.S. Abdinov // Semiconductors. – 2009. – V.43, no.2. – P. 139 – 141.
5. Ravich, Yu.I. Hopping conduction via strongly localized impurity states of indium in PbTe and its solid solutions / Yu.I. Ravich, S.A. Némov // Semiconductors. – 2002. – V. 36, no.1. – P. 1 – 20.
6. Electrical Activity of Extended Defects in Multicrystalline Silicon / S.M. Pescherova, E.B. Yakimov, A.I. Nepomnyashchikh, L.A. Pavlova, O.V. Feklisova, R.V. Presnyakov // Semiconductors. – 2018. – V.52, no.2. – P. 254 – 259.
7. Вплив структурних дефектів технологічного походження на електричні та фотоелектричні властивості твердого розчину $\text{CuInSe}_2\text{-ZnIn}_2\text{Se}_4$ / Кажукаускас В., Новосад О.В., Божко В.В., Давидюк Г.Є., Парасюк О.В., Герасимик О.Р., Вайнорюс Н., Яноніс В. // Науковий вісник Волинського

національного університету імені Лесі Українки. РОЗДІЛ І. Фізика твердого тіла. – 2012. – №16. – С. 28 – 33.

8. Vlasenko, A.I. Photoconductivity spectra of CdHgTe crystals with photoactive inclusions / A.I. Vlasenko, Z.K. Vlasenko, A.V. Lyubchenko // *Semiconductors*. – 1999. – V.33, no.1. – P.41 – 54.
9. Можливості використання твердих розчинів $Cd_{1-x}Mn_xTe$ як матеріалу для фотоприймачів / Л.А. Косяченко, З.І. Захарук, В.М. Склярчук, О.Ф. Склярчук, С.М. Палагнюк // *Науковий вісник Чернівецького університету. Фізика. Електроніка*. – 2000. – Випуск 92. – С. 44 – 47.
10. Influence of technological defects on the optical and photoelectric properties of $AgCd_{2-x}Mn_xGaSe_4$ alloys / A.P. Tretyak, H.Ye. Davydyuk, V.V. Bozhko, L.V. Bulatetska, O.V. Parasyuk // *Semiconductors*. – 2012. – V.46, no.3. – P. 306 – 311.
11. Effect of ultrasonic treatment on photoelectric and luminescent properties of ZnSe crystals / E.M. Zobov, M.E. Zobov, F.S. Gabibov, I.K. Kamilov, F.I. Manyakhin, E.K. Naimi // *Semiconductors*. – 2008. – V.42, no.3. – P. 277 – 280.
12. Kirichenko, L.G. Nature of the dislocation charge in ZnSe / L.G. Kirichenko, V.F. Petrenko, G.V. Uimin // *JETP*. – 1978. – V.47, no. 2. – P. 389 – 394.
13. Study of electron traps with directly opposite kinetic properties in CdS, ZnSe / M.A. Rizakhanov, L.B. Atlukhanova, A.K. Kasimov, S.E. Truzhenikova // *MNT*. – 2018. – no.2(35). – P. 85 – 89.
14. Власенко, З.К. Координатний розподіл фоточутливості в неоднорідно легованих твердих розчинах $Cd_xHg_{1-x}Te$ n – типу / З.К. Власенко, П.О. Мозоль // *Фізика і хімія твердого тіла*. – 2002. – Т.3, №2. – С. 249 – 254.
15. Fedorenko, O.A. Mechanical properties of ZnSe : Cr^{2+} single crystals / O.A. Fedorenko, Yu.A. Zagoruiko, N.O. Kovalenko // *Physics of the Solid State*. – 2012. – V.54, no.11. – P. 2253 – 2255.

16. Вплив приповерхневого порушеного шару на оптичні властивості монокристалів CdZnTe / І.В. Солончук, З.І. Захарук, І.С. Кабанова, Л.А. Косяченко, О.Л. Маслянчук, В.М. Склярчук, О.Ф. Склярчук // Науковий вісник Чернівецького університету. Фізика. Електроніка. – 2002. – № 133. – С. 24 – 27.
17. Фурс, Т.В. Вплив механічної обробки на властивості монокристалів PbI₂ / Т.В. Фурс, В.Я. Шемет // Наукові нотатки. – 2021. – №71. – С. 171-175.
18. Becker, A. Über die Leitfähigkeit fester Isolatoren unter dem Einfluß von Radiumstrahlen / A. Becker // Annalen der Physik. – 1903. – V. 317, Issue 9. – P. 124 – 143.
19. Becker, A. Über den Einfluß von Kathodenstrahlen auf feste Isolatoren / A. Becker // Annalen der Physik. – 1904. – V. 318, Issue 2. – P.394 – 421.
20. Joffé, A. Elastische Nachwirkung im kristallinen Quarz / A. Joffé // Annalen der Physik. - 1904. - V. 325, Issue 10. - P.919 - 980.
21. Vavilov, U.S. Mechanisms of defect formation and migration in semiconductors / U.S. Vavilov, A.E. Kiv, O.R. Niiazova. – М.: Nauka, 1981. – 368 p.
22. Brudnyi, V.N. The broad midgap deep-level transient spectroscopy band in proton (65 MeV) and fast-neutron irradiated n-GaAs / V.N. Brudnyi, V.V. Peshev, A.V. Gradoboev // Phys. Stat. Sol. (b). – 1999. - V. 212, No 2. – P. 229 – 239.
23. Brudnyi, V.N. Electrical properties of the proton-irradiated semi-insulating GaAs:Cr / V.N. Brudnyi, A.I. Potapov // Semiconductors. – 2001. – V. 35, no.12. – P. 1361 – 1365.
24. Brudnyi, V.N. Electrical properties of InAs irradiated with protons / V.N. Brudnyi, N.G. Kolin, A.I. Potapov // Semiconductors. – 2003. – V. 37, no.4. – P. 390–395.
25. Laser equipment for hardness evaluation of semiconductor elements exposed to heavy charged particles (Review) / O.B. Mavritskii, A.I. Chumakov,

- A.N. Egorov, A.A. Pechenkin, A.Yu. Nikiforov // Instruments and Experimental Techniques. – 2016. – V.59, no. 5. – P. 627–649.
26. Ordering of crystal structure by ionizing radiation / I.P. Chernov, A.P. Momontov, P.A. Cherdantsev, B.V. Chakhlov // RPJ. — 1994. — V.37, no.12. — P. 1161 – 1168.
27. Brudnyĭ, V.N. The model of self-compensation and pinning of the Fermi level in irradiated semiconductors / V.N. Brudnyĭ, N.G. Kolin, L.S. Smirnov // Semiconductors. – 2007. – V. 41, no.9. – P. 1011 – 1020.
28. Radiation effects in cadmium-mercury telluride crystals / A.V. Voitsekhovskiy, A.P. Kokhanenko, A.G. Korotaev, D.V. Grigoriev, N.A. Kulchitskiy, A.A. Melnikov // NMT. – 2010. – no. 6 (119). – P. 10 – 17.
29. Brudnyi, V.N. Charge neutrality in semiconductors: defects, interfaces, surface / V.N. Brudnyi // RPJ. – 2013. – V. 56. – P. 754 – 756.
30. Pavlyk, B.V. The peculiarities of low-dose ionizing irradiation effect on the stability of temperature sensors on the silicon diode basis / B.V. Pavlyk, I.V. Garapyn, V. M. Zlupko // Sensor Electronics and Microsystem Technologies. – 2007. – №2. – P. 20 – 23.
31. Dyuryagina, N.S. Radiation-Induced Electrical Conductivity of Nanocomposite Materials / N.S. Dyuryagina, A.P. Yalovets // Technical Physics. – 2018. – V.88, no.6. – P. 838 – 847.
32. Tersoff, J. Calculation of Schottky barrier heights from semiconductor band structures / J. Tersoff // Surf. Sci. – 1986. – V. 168, no. 91–3. – P. 275 – 269.
33. Brudnyi, V.N. Local neutrality conception: Fermi level pinning in defective semiconductors / V.N. Brudnyi, S.N. Grinyaev, V.E. Stepanov // Physica B: Condensed Matter. – 1995. – V.212, no. 4. – P. 429 – 435.
34. Flores, F. On the formation of semiconductor interfaces / F. Flores, C. Tejedor // J. Phys. C. – 1987. – V. 20, №2. – P. 145 – 175.
35. Brudnyi, V.N. A model for Fermi-level pinning in semiconductors: radiation effects, interface boundaries / V.N. Brudnyi, S.N. Grinayev, N.G. Kolin // Physica B Cond. Matter. – 2004. – V. 348, № (1 – 4). – P. 213 – 225.

36. Dynamics of defect annihilation in semiconductor crystals under irradiation by small doses / P.A. Cherdantsev, I.P. Chernov, Y.A. Timoshnikov, V.A. Korotchenko, A.P. Mamontov // *Sov. physics semiconductors*. – 1984. – V.18, no.11. – P. 1283 – 1285.
37. Model of the radiation-stimulated ordering effect in III-V semiconductors / O.Y. Borkovskaya, N.L. Dmitruk, V.G. Litovchenko, O.N. Mishchuk // *Sov. physics semiconductors*. – 1989. – V.23, no.2. – P. 129 – 132.
38. Radiative annihilation of defect complexes in semiconductors / A.V. Tatarintsev, A.V. Kadantsev, G.I. Kotov, V.R. Gitlin, M.N. Levin // *Condensed Matter and Interphases*. – 2006. – V.8, no. 3. – P. 243 – 245.
39. The effect of low doses of gamma radiation on the electrophysical properties of mesoporous silicon / D.I. Bilenko, V.V. Galushka, E.A. Zharkova, V.I. Sidorov, D.V. Terin, E.I. Khasina // *Technical Physics Letters*. – 2017. – V.43, №2. – P. 166 – 168.
40. Вплив НВЧ-опромінення на спектри фотолюмінесценції монокристалів CdTe:Cl при $T = 2$ К / С.И. Будзуляк, Н.Д. Вахняк, Л.А. Демчина, Д.В. Корбутяк, Р.В. Конакова, А.П. Лоцько, О.Б. Охрименко, Р.А. Редько, Н.И. Березовская, Ю.В. Быков, С.В. Егоров, А.Г. Еремеев // *Журнал фізики та інженерії поверхні*. – 2016. – Том 1, №2. – С. 128 – 134.
41. Effect of low doses of gamma radiation on the transformation in spectra of porous silicon / D.I. Bilenko, D.V. Terin, O.Y. Belobrovaya, I.V. Galushka, E.A. Zharkova, V.P. Polyanskaya, V.I. Sidorov, I.T. Yagudin // *2016 International Conference on Actual Problems of Electron Devices Engineering (APEDE)*. – 2016. – PP. 1 – 4.
42. Materials analysis by ion channeling: Submicron crystallography / L.C. Feldman, J.W. Mayer, S.T. Picraux. — N.Y.: Acad. press, 1982. — 300 p.
43. Bube, R.H. Photoconductivity of solids / R.H. Bube. — New York and London: J. Wiley and Sons, 1960. — 461 p.
44. Rose, A. Concepts in photoconductivity and allied problems / A. Rose. — New York and London: J. Wiley and Sons, 1963. — 168 p.

45. Sessler, G.M. *Electrets* / G.M. Sessler. — Springer Berlin, Heidelberg, 1987. — 457 p.
46. Нові композиційні матеріали: монографія / Г.В. Кирик, В.М. Радзієвський, О.Д. Стадник. — Суми : Університетська книга, 2011. — 310 с.
47. Thevenot, J. *Magnetic responsive polymer composite materials* / J. Thevenot, H. Oliveira, O. Sandre, S. Lecommandoux // *Chemical Society Reviews*. — 2013. — V. 23, no. 17. — P. 7099 – 7116.
48. *Biomedical applications of polymer-composite materials: a review* / S. Ramakrishna, J. Mayer, E. Wintermantel, Kam W. Leong // *Composites Science and Technology*. — 2001. — V.61, no. 9. — P. 1189 – 1224.
49. Raoudha, B.B. *Studies on structural and electrical properties of ZnO/TiO₂ composite materials* / Raoudha Ben Belgacem, Mariam Chaari, Adel Matoussi // *Journal of Alloys and Compounds*. — 2015. — V.651, №5. — P.49 – 58.
50. Poole, Ch. *Introduction to Nanotechnology* / Ch.P. Poole, F.J. Owens. — New York: Wiley, 2003. — 400 p.
51. Gusev, A.I. *Nanocrystalline materials* / A.I. Gusev, A.A. Rempel'. — Cambridge: Cambridge Int Science Publishing, 2004. — 351 p.
52. Salabat, A. *Polymer-based nanocomposites fabricated by microemulsion method* / A. Salabat, F. Mirhoseini // *Polymer Composites*. — 2022. — V.43, no.3. — P. 1282 – 1294.
53. Akimov, I.A. *Semiconductor nanocrystals in a polymeric matrix: new optical media* / I.A. Akimov, I.Yu Denisyuk, A.M. Meshkov // *Optics and spectroscopy*. — 1992. — V. 72, no.4. — P. 558 – 562.
54. Kuliev, M.M. *Electric Conductivity and Dielectric Properties of HDPE-TlInS₂ Composites* / M.M. Kuliev, R.S. Ismailova // *Surface engineering and applied electrochemistry*. — 2014. — V.50, no. 6. — P. 460 – 465.
55. *Basic Characteristics of Photo-Resistive Photodetectors Based on Composite of Poly(3-Hexylthiophene) and Silicon Nanoparticles* / K.A. Savin,

- E.S. Ibragimov, A.S. Vorontsov, M.N. Martyshov, E.A. Forsh, P.A. Forsh, I.V. Novikov // *Mos. Univ. Phys. Bul.* – 2021. – P. 80 – 83.
56. Pavesi, L. *Silicon Nanocrystals. Fundamentals, Synthesis and Applications* / L. Pavesi, R. Turan. – Weinheim, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2010. – 648 p.
57. Thermal evolution of the morphology, structure, and optical properties of multilayer nanoperiodic systems produced by the vacuum evaporation of SiO and SiO₂ / A.V. Ershov, I.A. Chugrov, D.I. Tetelbaum, A.I. Mashin, D.A. Pavlov, A.V. Nezhdanov, A.I. Bobrov, D.A. Grachev // *Semiconductors.* – 2013. – V.47, no.4. – P. 481 – 486.
58. Size-controlled highly luminescent silicon nanocrystals: A SiO/SiO₂ superlattice approach / M. Zacharias, J. Heitmann, R. Scholz, U. Kahler, M. Schmidt, J. Blasing // *Appl. Phys. Lett.* – 2002. – Vol. 80, No 4. – P. 661 – 664.
59. Composite materials based on nanostructured zinc oxide / Kh.A. Abdullin, N.B. Bakranov, D.V. Ismailov, J.K. Kalkozova, S.E. Kumekov, L.V. Podrezova, G. Cicero // *Semiconductors.* – 2014. – V.48, no.4. – P. 471 - 475.
60. Vertically oriented CuO/ZnO nanorod arrays: from plasma-assisted synthesis to photocatalytic H₂ production / Q. Simon, D. Barreca, A. Gasparotto, C. Maccato, T. Montini, V. Gombac, P. Fornasiero, O.I. Lebedev, S. Turner, G. Van Tendeloo // *J. Mater. Chem.* – 2012. – Vol. 22, No 23. – P. 11739 – 11747.
61. CuO Nanoparticle Modified ZnO Nanorods with Improved Photocatalytic Activity / Wei Ang, Xiong Li, Sun Li, Liu Yan-Jun, Li Wei-Wei // *Chin. Phys. Lett.* – 2013. Vol.30, No.4. – P. 046202 – 046202-5.
62. CuO nanoparticle decorated ZnO nanorod sensor for low-temperature H₂S detection / Liwei Wang, Yanfei Kang, Yao Wang, Baolin Zhu, Shoumin Zhang, Weiping Huang, Shurong Wang // *Mater. Sci. Eng. C.* – 2012. – Vol. 32, No 7. – P. 2079 – 2085.

63. Large Scale Synthesis and Enhanced Field Emission Properties from Hybrid CuO/ZnO Nanorod / J. Lee, E. Park, T. Park, J. Lee, M. Sung, W. Yi // *J. Nanosci. Nanotechnol.* – 2011. – Vol. 11, No8. – P. 7299 – 7302.
64. Wang, R.C. ZnO–CuO core–shell nanorods and CuO-nanoparticle–ZnO-nanorod integrated structures / R.C. Wang, H.-Y. Lin // *Appl. Phys. A.* – 2009. – Vol. 95, No3. – P. 813 – 818.
65. Heejin, Kim. A highly efficient light capturing 2D (nanosheet)–1D (nanorod) combined hierarchical ZnO nanostructure for efficient quantum dot sensitized solar cells / Heejin Kim, Kijung Yong // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2013. – Vol. 15, No6. – P. 2109 – 2116.
66. Synthesis and Characterization of Ag- or Sb-Doped ZnO Nanorods by a Facile Hydrothermal Route / O. Lupan, Lee Chow, L.K. Ono, B.R. Cuenya, G. Chai, H. Khallaf, S. Park, A. Schulte // *J. Phys. Chem. C.* – 2010. – Vol. 114, No 29. – P. 12 401 – 12 408.
67. Thomas, M.A. Mechanism of Ag Doping in ZnO Nanowires by Electrodeposition: Experimental and Theoretical Insights / M.A. Thomas, W.W. Sun, J.B. Cui // *J. Phys. Chem. C.* – 2012. – Vol. 116, No10. – P. 6383 – 6391.
68. Worm-Like Ag/ZnO Core–Shell Heterostructural Composites: Fabrication, Characterization, and Photocatalysis / H.R. Liu, G.X. Shao, J.F. Zhao, Z.X. Zhang, Y. Zhang, J. Liang, X.G. Liu, H.S. Jia, B.S. Xu // *J. Phys. Chem. C.* – 2012. – Vol. 116, No30. – P. 16182 – 16190.
69. Gruzintsev, A.N. Photoelectric properties of ZnO films doped with Cu and Ag acceptor impurities / A.N. Gruzintsev, V.T. Volkov, E.E. Yakimov // *Semiconductors.* – 2003. – V.37, no. 3. – P. 259 – 262.
70. Photocatalytic degradation of phosphamidon using Ag-doped ZnO nanorods / P.V. Korake, R. Sridharkrishna, P.P. Hankare, K.M. Garadkar // *Toxicological & Environmental Chem.* – 2012. – Vol. 94, No6. – P. 1075 – 1085.
71. Enhanced Bioactivity of Ag/ZnO Nanorods-A Comparative Antibacterial Study / H. Shah, E. Manikandan, A.M. Basheer, V. Ganesan // *J. Nanomed.*

Nanotechnol. – 2013. – Vol. 4, No3. – <http://dx.doi.org/10.4172/2157-7439.1000168>

72. Polydopamine-assisted decoration of ZnO nanorods with Ag nanoparticles: an improved photoelectrochemical anode / Y. Wei, J. Kong, L. Yang, L. Ke, H.R. Tan, H. Liu, Y. Huang, X.W. Sun, X. Lu, H. Du // *J. Mater. Chem. A.* – 2013. – Vol. 1, No16. – P. 5045 – 5052.
73. Enhanced photoelectrochemical water-splitting effect with a bent ZnO nanorod photoanode decorated with Ag nanoparticles / Y. Wei, L. Ke, J. Kong, H. Liu, Zh. Jiao, X. Lu, H. Du, X.W. Sun // *Nanotechnol.* – 2012. – Vol. 23, No23. – P. 235 401 - 235 501.
74. Arrays of Cone-Shaped ZnO Nanorods Decorated with Ag Nanoparticles as 3D Surface-Enhanced Raman Scattering Substrates for Rapid Detection of Trace Polychlorinated Biphenyls / Haibin Tang, Guowen Meng, Qing Huang, Zhuo Zhang, Zhulin Huang, Chuhong Zhu // *Adv. Functional Mater.* – 2012. – Vol. 22, No1. – P. 218 – 224.
75. ZnS nanostructures: From synthesis to applications / X. Fang, T. Zhai, U.K. Gautam, L. Li, L. Wu, Y. Bando, D. Goldberg // *Prog. Mater. Sci.* – 2011. – Vol. 56, No2. – P. 175 – 287.
76. Nanoporous alumina as templates for multifunctional applications / C.T. Sousa, D.C. Leitao, M.P. Proenca, J. Ventura, A.M. Pereira, J.P. Araujo // *Appl. Phys. Rev.* – 2014. – Vol. 1, No3. – <https://doi.org/10.1063/1.4893546>.
77. Bentaleb, F. Influence of the textural properties of porous aluminas on the reducibility of Ni/Al₂O₃ catalysts / F. Bentaleb, E. Marceau // *Micropor. Mesopor. Mater.* – 2012. – Vol. 156. – P. 40 – 44.
78. Structure and luminescence characteristics of ZnS nanodot array in porous anodic aluminum oxide / R. Valeev, E. Romanov, A. Beltukov, V. Mukhgalin, I. Roslyakov, A. Eliseev // *Phys. Status. Solidi C.* – 2012. – Vol. 9, No6. – P. 1462 – 1465.

79. Structural studies of ZnS:Cu (5 at %) nanocomposites in porous Al₂O₃ of different thicknesses / R.G. Valeev, A.L. Trigub, A.I. Chukavin, A.N. Beltiukov // *Semiconductors*. – 2017. – V.51, no. 2. – P. 207 – 212.
80. A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites / Z.-M. Huang, Y.-Z. Zhang, M. Kotaki, S. Ramakrishna // *Compos. Sci. Technol.* – 2003. – Vol. 63, No15. – P. 2223 – 2253.
81. Fabrication of Electrospun Polymer Nanofibers with Diverse Morphologies / C. Wang, J. Wang, L. Zeng, Z. Qiao, X. Liu, H. Liu, J. Zhang, J. Ding // *Molecules*. – 2019. – Vol. 24, No5. – 834. – <https://doi.org/10.3390/molecules24050834>.
82. Development of molecularly imprinted polymeric nanofibers by electrospinning and applications to pesticide adsorption / F. Ruggieri, A.A. D'Archivio, D. Di Camillo, L. Lozzi, M.A. Maggi, R. Mercorio, S. Santucci // *J. Separation Sci.* – 2015. – Vol. 38, No8. – P. 1402 – 1410.
83. Kalantari, K. Biomedical applications of chitosan electrospun nanofibers as a green polymer – Review / K. Kalantari, A.M. Afifi, H. Jahangirian, T.J. Webster // *Carbohydr. Polym.* – 2019. – Vol. 207. – P. 588 – 600.
84. Force induced piezoelectric effect of polyvinylidene fluoride and polyvinylidene fluoride-co-trifluoroethylene nanofibrous scaffolds / F. Al Halabi, O. Gryshkov, A.I. Kuhn, V.M. Kapralova, B. Glasmacher // *Int. J. Artif. Organs*. – 2018. – Vol. 41, No11. – P. 811 – 822.
85. Functionalized electrospun polymer nanofibers for treatment of water contaminated with uranium / A. Johns, J. Qian, M.E. Carolan, N. Shaikh, A. Peroutka, A. Seeger, J.M. Cerrato, T.Z. Forbes, D.M. Cwiertny // *Environ. Sci.: Water Res. Technol.* – 2020. – Vol. 6, No3. – P. 622 – 634.
86. Impedance Spectroscopy of Charge Conducting Composite Materials Based on Microfibers of Polyvinylidene Fluoride Copolymer with Trifluoroethylene Modified with Polypyrrole / V.M. Kapralova, I.Yu. Sapurina, N.T. Sudar, A.A. Tretyakov, O. Gryshkov, B. Glasmacher // *Technical Physics Letters* – 2021. – V 47, no.11. – P. 561 – 564.

87. Спосіб вимірювання питомого електроопору високоомних твердих розчинів напівпровідників. Чугай О.М., Комар В.К., Сулима С.В., Пузіков В.М., Герасименко А.С., Абашин С.Л., Олійник С.В., Морозов Д.С. // Пат. на винахід №90037 Україна, МПК G01R 31/26; заявник і патентовласник Нац. аерокосм. ун-т ім. М.Є. Жуковського «Харк. авіац. ін-т»; Заявл. 17.06.2008; Опубл. 25.03.2010, Бюл. № 6. – 6 с.
88. Runyan, W.R. Semiconductor measurements and instrumentation / W.R. Runyan. – New York: McGraw-Hill, 1975. – 280 p.
89. De. Antonis, P. Measuring the bulk resistivity of CdZnTe single crystal detectors using a contactless alternating electric field method / P. De. Antonis, E.J. Morton, T. Menezes // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A. – 1996. – v. 380. – no. 1 – 2. – P. 157 – 159.
90. Dielectric Properties of Melt-Grown $Cd_{1-x}Zn_xTe$ Crystals / V.K. Komar', V.P. Migal', D.P. Nalivaiko, O.N. Chugai // Inorganic Materials. – 2001. – V.37, no. 5. – P. 449 – 451.
91. Prokesch, M. Accurate measurement of electrical bulk resistivity and surface leakage of CdZnTe radiation detector crystals / M. Prokesch, C. Szeles // Journal of applied physics. – 2006. – V. 100, no. 1. – P. 014503-1 – 014503-8.
92. Спосіб вимірювання питомого електроопору високоомних твердих розчинів напівпровідників. Чугай О.М., Терзін І.С., Комар В.К., Новохатська Т.М., Полубояров О.О., Сулима С.В., Олійник С.В., Шматко О.О // Пат. на винахід № u2012 08431 Україна МПК (2012) G01R 31/26; заявник й патентовласник Нац. аерокосм. ун-т ім. М.Є.Жуковського „Харк. авіац. ін.-т”. – № u2012 08431; заявл. 09.07.2012; затверджено 22.10.2012.
93. Ravi, K.V. Imperfections and Impurities in Semiconductor Silicon / K.V. Ravi. – New York: Wiley, 1981. – 379 p.
94. Xiang, Xiao-Dong. Scanning evanescent electro-magnetic microscope. Xiao-Dong Xiang, Gao Chen // U.S. Patent No. 6173604; 16.01.2001. – 33 p.

95. Universal point capacitance probe for studying the parameters of semiconductors / Brovkin Y.N., Zhidelev B.V., Kostylev S.A., Prokhorev E.F. // *Instruments and Experimental Techniques*. – 1978. – no. 6. – P.187 – 188.
96. Спосіб визначення розподілу електрофізичних неоднорідностей в кристалічних матеріалах. Чугай О.М., Абашин С.Л., Пузіков В.М., Комар В.К., Олійник С.В., Сулима С.В. // Пат. на винахід № 92595 Україна МПК G01J 5/50, G01N 27/22; заявник й патентовласник Нац. аерокосм. ун-т ім. М.Є.Жуковського „Харк. авіац. ін.-т”; Заявл. 20.06.2007; Опубл. 25.11.2010. – 6 с.
97. Спосіб визначення розподілу електрофізичних неоднорідностей в кристалічному матеріалі. Галкін С.М., Рибалка І.А., Сосницька О.О., Волошин О.О., Чугай О.М., Олійник С.В. // Пат. на винахід № UA 123325 C2 Україна МПК G01J 5/50 (2006.01) та G01N 27/22 (2006.01); заявники й патентовласники Інститут сцинтиляційних матеріалів Національної Академії Наук України і Національний аерокосмічний університет ім. М.Є. Жуковського "Харківський авіа-ційний інститут"; заявл. 21.12.2018; затверджено 18.03.2021.
98. Спосіб визначення фотоактивних центрів в кристалічних матеріалах. Чугай О.М., Абашин С.Л., Герасименко А.С., Комар В.К., Новохатська Т.М., Полубояров О.О., Олійник С.В., Сулима С.В. // Пат. на винахід № u2012 08435 Україна, МПК (2012) G01N 13/00; заявник і патентовласник Нац. аерокосм. ун-т ім. М.Є.Жуковського „Харк. авіац. ін.-т”. – № u2012 08435; заявл. 09.07.2012; затверджено 14.11.2012.
99. Investigation of localized states in cadmium zinc telluride crystals by scanning photodielectric spectroscopy / V.K. Komar, V.P. Migal, O.N. Chugai, V.M. Puzikov, D.P. Nalivaiko, N.N. Grebenyuk // *Applied Physics Letters*. – 2002. – Vol. 81, no.22. – P. 4195 – 4197.
100. Спосіб вимірювання експозиційної дози електромагнітного випромінювання. Чугай О.М., Терзін І.С., Комар В.К., Охрімівський А.М., Олійник С.В., Полубояров О.О., Сулима С.В., Яцина Ю.А. // Пат. на

винахід № u2012 08432 Україна МПК (2012) G01T 1/24; заявник й патентовласник Нац. аерокосм. ун-т ім. М.Є.Жуковського „Харк. авіац. ін.-т”. – № u2012 08432; заявл. 09.07.2012; затверджено 22.10.2012.

101. Frank, M. Festkoerperdosimetrie ionisierender strahlung. (Solid-State Dosimetry of Ionizing Radiation) / M. Frank, W. Stolz. – Leipzig: Teubner, 1969. – 283 p.
102. Nonpolarizing radiation detectors based on wide-gap semiconductor crystals / P.G. Kasherininov, A.N. Lodygin, S.S. Martynov, V.S. Khrunov // Semiconductors. – 1999. – V. 39, no. 12. – P. 1328 – 1330.
103. Migal, V.P. Relaxation Polarization in $ZnS_{1-x}Se_x$ Crystals under Photoexcitation / V.P. Migal, A.L. Rvachev, O.N. Chugai // Sov. phys. semiconductors. – 1985. – V.19, no. 8. – P. 935 – 936.
104. Фізико-технічні основи створення плазмово-іонних джерел та прискорювачів для космічних та технологічних цілей: звіт про НДР (заключний): Д402-28/2006-Ф / Нац. аерокосм. ун-т «Харьк. авіац. ін-т»; кер. Колесник В. П.; вик. Оранський А.І. [та ін.]. – Х., 2008. – 300 с. – ДР 0106U001056.
105. Особливості побудови системи електроживлення інверсної магнетронної розпорозувальної системи для формування багатокомпонентних покриттів (спосіб управління процесом розпорозення та його практична реалізація) / Л.В. Литовченко, В.П. Колесник, О.М. Чугай, А.О. Бояркін, Д.В. Слюсар, М.П. Степанушкін, С.В. Олійник // Радіоелектронні і комп'ютерні системи. – 2019. – № 2 (90). – С. 99 – 107.
106. Особливості побудови систем електроживлення інверсної магнетронної розпорозувальної системи для формування багатокомпонентних покриттів (практичні аспекти розробки резистивних ланцюжків у складі генератора плазми) / Л. В. Литовченко, В.П. Колесник, О.М. Чугай, А.О. Бояркін, Д.В. Слюсар, М.П. Степанушкін, С.В.

- Олійник // Авіаційно-космічна техніка та технологія. – 2019. – № 5 (157). – С. 12 – 23.
107. Nye, J.F. Physical properties of crystals: their representation by tensors and matrices / J.F. Nye. – Oxford university press, 1985. – 329 p.
108. Degoda, V.Ya. Specific features of the luminescence and conductivity of zinc selenide on exposure to X-ray and optical excitation / V.Ya. Degoda, A.O. Sofienko // Semiconductors. – 2010. – V.44, no. 5. – P. 568 – 574.
109. Terashima, K. Typical macroscopic defects in ZnSe crystals grown from the melt / K. Terashima, M. Takena // Journal of Crystal Growth. – 1991. – V. 110, I. 3. – P. 623 – 625.
110. Neumark, G.F. Defects in wide band gap II-VI crystals / G.F. Neumark // Materials Science and Engineering: R: Reports. – 1997. – V. 21, no.1. – p. 1 - 46.
111. Properties of semiconductor scintillators ZnSe(Te,O) and integrated scintielectronic radiation detectors based thereon / V.D. Ryzhikov, N.G. Starzhinskiy, L.P. Gal'chinetskii, L.L. Nagomaya, P.A. Gashiu et al. // IEEE Trans. Nucl. Sci. – 2001. – V. 48, no. 1. – P. 356 – 359.
112. Kozłowska, B. Two-dimensional experemeental elastic-plactic strain and stress analysis / B. Kozłowska // Journal of theoretical and applied mechanics. – 2013. – V. 51, No. 2. – P. 419 – 430.
113. Комарь, В.К. Монокристали групи $A^{II}B^{VI}$. Вирощування, властивості, застосування / В.К. Комарь, В.М. Пузиков. – Харків: НТК «Ін-т монокристалів», 2002. – 244 с.
114. Electrically Active Defects of Silicon Crystals / A.N. Buzynin, A.E. Luk'yanov, V.V. Osiko, V.M. Tatarintsev// In: Givargizov, E.I., Grinberg, S.A. (eds) Growth of Crystals. – 1993. – V.19. – Boston: Springer. – P. 151 – 162.
115. Kroger, F.A. The Chemistry of Imperfect Crystals / F.A. Kroger. – Amsterdam: North-Hol., 1964. – 1039 p.

116. Kulakov, M.P. The Stoichiometry of Zinc Selenide Crystals, Obtained from the Melt / M.P. Kulakov, A.V. Fadeev // *Neorg. Mater.* – 1981. – V.17, no. 9. – P. 1565 – 1570.
117. Dielectric properties of ZnSe crystals grown from melt / O.M. Chugai, A.S. Gerasimenko, V.K. Komar', D.S. Morozov, S.V. Oleinik, V.M. Puzikov, I.M. Rizak, S.V. Sulima // *Physics of the Solid State.* – 2010. – V. 52. – P. 2467 – 2471.
118. Laser Shields from Bridgman-Grown ZnSe / M.P. Kulakov, G.A. Meerovich, V.N. Ulasjuk, A.V. Fadeev, I.Sh. Hasanov // *Neorg. Mater.* – 1983. – V.19, no.11. – P. 1807 – 1810.
119. Malabika, S. Magnetic and electrical properties of zinc selenide crystals containing disorder / S. Malabika, B. Ramendranayan // *J. Phys. Chem. Solids.* – 1982. – V.43, No7. – P. 633 – 639.
120. Krasnov, A.N. The influence of the initial composition on the concentration of holes during annealing of ZnSe in molten selenium / A.N. Krasnov, T.F. Forbang, Y.F. Waxman // *Technical Physics Letters.* – 1993. – V.19, no. 1. – P. 89 – 92.
121. Hall Photoeffect in ZnS and ZnSe Crystals / A.A. Andreev, N.D. Borysenko, A.V. Kovalenko, A.Ya. Yakunin // *Neorg. Mater.* – 1981. – V. 17, no. 7. – P. 1162 – 1165.
122. Wang, J.F. Growth and conductive type control of ZnSe single crystals by vertical Bridgman method / J.F. Wang, A. Omino, M. Issiki // *J. Cryst. Growth.* – 2001. – V.229, No1 – 4. – P. 69 – 73.
123. Strzalkowski, I. Dielectric constant and its temperature dependence for GaAs, CdTe, and ZnSe / I. Strzalkowski, S. Joshi, C.R. Crowell // *Appl. Phys. Lett.* – 1976. – Vol. 28, No6. – P. 350 – 352.
124. Jonscher, A.K. A Many-Body Model of Dielectric Polarisation in Solids / A.K. Jonscher // *Phys. Status Solidi (b).* – 1977. – Vol. 83. – P. 585 – 597.
125. Mott, N. *Electronic Processes in Non-Crystalline Materials* / N. Mott, E. Davis. – Oxford University Press, 2012. – 590 p.

126. Bovina, L.A. Physics of A^{II}B^{VI} Compounds / L.A. Bovina, A.N. Georgobiani, M.K. Sheinkman. – M.: Nauka, 1986. – 320 p.
127. Кристали сцинтиляторів і детектори іонізуючих випромінювань на їх основі / Л.В. Атрощенко, С.Ф. Бурчас, Л.П. Гальчинецький, Б.В. Гриньов, В.Д. Рижиков, М.Г. Старжинський. – Київ: Наук. думка, 1998. – 310 с.
128. Gavrushchuk, E.M. Polycrystalline zinc selenide for IR optical applications / E.M. Gavrushchuk // *Inorganic Materials*. – 2003. – V.39, no.9. – P. 883 – 899.
129. Shklovskii, B.I. Hopping conduction in lightly doped semiconductors / B.I. Shklovskii // *Sov. Phys. Semicond.* – 1973. – V.6, no.7. – P. 1053 – 1075.
130. Effect of correlation in the impurity defect distribution on the micromechanical properties of GaAs:Te single crystals / V.A. Bogdanova, N.A. Davletkil'deev, M.M. Nukenov, N.A. Semikolenova // *Physics of the Solid State*. – 2008. – V.50, no. 2. – P. 244 – 249.
131. Поплавко, Ю.М. Фізика діелектриків / Ю.М. Поплавко. – Київ: НТУУ «КПІ», 2015. – 572 с.
132. Okonechnikov, A.P. Influence of annealing on the spectrum of deep trapping centers in ZnSe / A.P. Okonechnikov, N.N. Mel'nik // *Semiconductors*. – 1992. – V.26, no. 9. – P. 931 – 933.
133. Okonechnikov, A.P. Deep levels in single-crystal and polycrystalline ZnSe bombarded by electrons / A.P. Okonechnikov, N.N. Mel'nik // *Semiconductors*. – 1994. – V.28, no. 8. – P. 826 – 828.
134. Natural modes of piezoelectric elements made of bulk ZnSe crystals / V.K. Komar, V.A. Kornienko, V.P. Migal, M.S. Fainer, O.N. Chugai // *Technical Physics Letters*. – 1994. – V.20, no. 5. - P. 419 – 420.
135. Natural elastic vibrations of melt-grown ZnSe crystals / O.N. Chugai, V.K. Komar', V.P. Migal', S.L. Abashin, E.V. Eseleva, O.V. Naumenko, S.V. Sulima // *Inorganic materials*. – 2004. – V.40, no. 4. – P. 344 – 348.

136. Особливості дефектної підсистеми монокристалів $Cd_{1-x}Zn_xTe$, $Cd_{1-x}Mn_xTe$ / Д.М. Фреїк, А.М. Дмитрів, Л.Й. Межиловська, П.В. Жуковскі // Фізика і хімія твердого тіла – 2005. – Т. 6, № 3. – С. 448 – 454.
137. Електричні, оптичні та фотоелектричні властивості монокристалів $Cd_{1-x}Zn_xTe$ ($x= 0, 04$) / О.В. Новосад, В.В. Божко, Г.Є. Давидюк, О.В. Парасюк, О.Р. Герасимик // Науковий вісник Східноєвропейського національного університету імені Лесі Українки. Фізичні науки. – 2012. – Т.16. – С. 34 – 39.
138. Cadmium zinc telluride and its use as a nuclear radiation detector material / T.E. Schlesinger, J.E. Toney, H. Yoonc, E.Y. Leed, B.A. Brunettd, L. Franksd, R.B. James // Materials Science and Engineering. – 2001. – V.32, no. 4-5. – P. 103 – 189.
139. Electrical properties of contacts on P-type $Cd_{0.8}Zn_{0.2}Te$ crystal surfaces // Linjun Wang, Wenbin Sang, Weimin Shi, Yongbiao Qian, Jiahua Min, Donghua Liu, Yiben Xia / Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A. – 2000. – V. 448, No 3. – P. 581 – 585.
140. Dielectric relaxation associated with deep levels in high-resistivity semiconductors // V. Mitrokhin, S. Rembeza, V. Sviridov, N. Yaroslavtsev / Sov. phys. semiconductors. – 1986. – V. 20, no. 12. – P. 1394 – 1395.
141. Fröhlich, H. Theory of Dielectrics: Dielectric Constant and Dielectric Loss / H. Fröhlich. – Oxford: Clarendon Press, 1949. – 180 p.
142. Ligachev, V.A. A new method for calculating relaxation time spectra, and its application to the study of a-Si: H // V.A. Ligachev, V.A. Filikov / Sov. phys. Solid state. – 1991. – V. 33, no. 11. – P. 1857 – 1862.
143. Лещенко, М.А. Аналіз розмитих діелектричних спектрів // М.А. Лещенко, Ю.М. Поплавко / Український фізичний журнал. – 1992. – Т. 37, № 6. – С. 898 – 904.
144. Вища математика: Підручник / В.А. Домбровський, І.М. Крижанівський, Р.С. Мацьків, Ф.М. Мигович, В.М. Неміш, Б.С.

- Окрепкий, Г.П. Хома, М.Я. Шелестовська; за редакцією М.І. Шинкарика. –Тернопіль: Видавництво Карп'юка, 2003 – 480 с.
145. Охріменко, М.Г. Методи розв'язування некоректно поставлених задач: навчальний посібник // М.Г. Охріменко, О.А. Жуковська, О.О. Купка. – Київ: Центр учбової літератури, 2017. – 166 с.
146. Вплив діелектричної релаксації на результати безконтактного виміру питомого електроопору високоомних кристалів CdZnTe / С.Л. Абашин, В.К. Комарь, Д.П. Наливайко, С.В. Олійник, В.М. Пузиков, М.А. Ром, С.В. Сулима, О.М. Чугай // *Радіофізика та електроніка*. – 2010. – Том 1 (15), № 3. – С. 71 – 77.
147. Influence of dielectric relaxation on the contactless resistivity measurement of semi-insulating CdZnTe crystals // S.L. Abashin, V.K. Komar, D.P. Nalyvaiko, S.V. Oleynick, V.M. Puzikov, M.A. Rom, S.V. Sulima, O.N. Chugai / *Telecommunications and Radio Engineering (English translation of Elektrosvyaz and Radiotekhnika)*. – 2011. – V. 70, No 13. – P. 1203 – 1215.
148. Wavelet analysis of composition microinhomogeneities of Cd_{1-x}Zn_xTe crystals grown from melt / O. N. Chugai, S. L. Abashin, A. V. Gaidachuk, D. P. Zherybyat'ev, I. V. Lunyov, A. A. Poluboiarov, S. V. Sulima // *Вісник Харківського національного університету імені В. Н. Каразіна. Серія «Фізика»*. – 2015. - V. 1158, No22. – P. 13 – 17.
149. Compositional and dielectric inhomogeneities in melt-grown CdZnTe crystals / O.N. Chugai, S.L. Abashin, A.V. Gaidachuk, D.P. Zherybyat'ev, E.A. Zhuk, A.A. Poluboyarov, S.V. Sulima, I.S. Terzin, Yu.A. Yatsyna // *Inorganic Materials*. – 2015. – V.51, No10. – P. 972 – 977.
150. Szeles, C. CdZnTe and CdTe materials for X-ray and gamma ray radiation detector applications / C. Szeles // *Phys. Stat. Sol. (b)*. – 2004. – V.241, No3. – P. 783 – 790.

151. Comparison of undoped and doped high resistivity CdTe and (Cd, Zn)Te detector crystals / M. Fiederle, A. Fauler, J. Konrath, V. Babentsov, J. Franc, R.B. James // *IEEE Trans. Nucl. Sci.* – 2004. – V. 51, N 4. – P. 1864–1868.
152. A modified vertical Bridgman method for growth of high-quality Cd_{1-x}Zn_xTe crystals / G. Li, X. Zhang, H. Hua, W. Jie // *J. Electron. Mater.* – 2005. – V. 34, N 9. – P. 1215–1224.
153. Berlincourt, D. Electroelastic Properties of the Sulfides, Selenides, and Tellurides of Zinc and Cadmium / D. Berlincourt, H. Jaffe, L.R. Shiozawa // *Phys. Rev.* – 1963. – V. 129, N 3. – P. 1009–1017.
154. The crystalline quality distribution in CdZnTe single crystal correlated to the interface shape during growth / M. Azoulay, S. Rotter, G. Gafni, M. Roth // *Journal of Crystal Growth.* – 1992. – V. 116, N 3-4. – P. 515 – 517.
155. Veis, A.N. Optical reflection in (Pb_{0.78}Sn_{0.22})_{1-x} In_xTe solid solutions with a high indium content / A.N. Veis, A.V. Nashchekin // *Semiconductors.* – 2003. – V. 37, no. 4. – P. 380–383.
156. Tellurium antisites in CdZnTe / M. Chu, S. Terterian, D. Ting, C.C. Wang, H.K. Gurgonian, Sh. Mesropian // *Appl. Phys. Lett.* – 2001. – V. 79, N 17. – P. 2728–2731.
157. Characterization of Te precipitates in CdTe crystals / S.H. Shin, J. Bajaj, L.A. Moudy, D.T. Cheung // *Appl. Phys. Lett.* – 1983. – V. 43, N 1. – P. 68–71.
158. Havrilak, C.J. Etch pit density in single crystal CdZnTe and CdTe correlated with growth parameters / C.J. Havrilak, K.A. Jones, K.G. Lynn // *Proc. SPIE 8142, Hard X-Ray, Gamma-Ray, and Neutron Detector Physics XIII.* – 2011. – 81421A.
159. Study of impurity segregation, crystallinity, and detector performance of melt-grown cadmium zinc telluride crystals / M. Schieber, T.E. Schlesinger, R.B. James, H. Hermon, H. Yoon, M. Goorsky // *Journal of Crystal Growth.* – 2002, N 237–239. – P. 2082–2090.

160. High-pressure Bridgman growth and characterization of $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}:\text{Fe}$ crystals / N.O. Kovalenko, I.S. Terzin, S.V. Sulima, O.O. Poluboiarov, A.K. Kapustnik, D.S. Sofronov, P.F. Mateichenko, N.G. Dubina, S.L. Abashin, A.G. Fedorov // *Crystal Research and Technology*. – 2017. – V. 52, no 8. – P. 1600378.1 – 1600378.5.
161. Junginger, H.G. Electronic band structure of tellurium / H.G. Junginger // *Solid State Communications*. – 1967. – V.5, no. 7. – P. 509 – 511.
162. Progress in the Development of CdTe and CdZnTe Semiconductor Radiation Detectors for Astrophysical and Medical Applications / S. D. Sordo, L. Abbene, E. Caroli, A. M. Mancini, A. Zappettini, P. Ubertini // *Sensors*. – 2009. – № 9. – P. 3491–3526.
163. Inhomogeneity of dielectric properties of cadmium zinc-telluride crystals grown from melt / O.O. Poluboiarov, O.N. Chugai, O.O. Voloshin, D.P. Zherybyatiev, S.V. Oleynick, S.V. Sulima // *Functional materials*. – 2016. – V. 23, № 3. – P. 378 – 381.
164. Zinc segregation in CdZnTe grown under Cd/Zn partial pressure control / M. Azoulay, S. Rotter, G. Gafni, R. Tenne, M. Roth // *Journal of Crystal Growth*. – 1992. – V.117, N 1-4. – P. 276–280.
165. Macro-and microsegregation of Zn in bridgman-grown CdZnTe / P. Capper, J.E. Harris, E.S. O'keefe, C.L. Jones, I. Gale // *Advanced Materials for Optics and Electronics*. – 1995. – V. 5, N 2. – P. 101–108.
166. Electrical compensation in CdTe and $\text{Cd}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{Te}$ by intrinsic defects / N. Krsmanovic, K.G. Lynn, M.H. Weber, R. Tjossem, Th. Gessmann, Cs. Szeles, E.E. Eissler, J.P. Flint, H.L. Glass // *Physical Review B*. – 2000-II. – V. 62, N 24. – R16 279–R16 282.
167. Zhukovskij, P.V. Dielectric constant and ac conductivity of semi-insulating $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ semiconductors / P.V. Zhukovskij, A. Rodzik, Yu.A. Shostak, // *Semiconductors*. – 1997. – V. 31, no. 6. – P. 610–614.

168. Macro-and microsegregation of Zn in bridgman-grown CdZnTe / P. Capper, J.E. Harris, E.S. O'keefe, C.L. Jones, I. Gale // *Advanced Materials for Optics and electronics*. – 1995. – V.5, N 2. – P. 101 – 108.
169. Yeckel, A. Effect of accelerated crucible rotation on melt composition in high-pressure vertical Bridgman growth of cadmium zinc telluride / A. Yeckel, J.J. Derby // *Journal of Crystal Growth*. – 2000. – V. 209, N 4. – P. 734–750.
170. Capper, P. Properties of Narrow Gap Cadmium-based Compounds / P. Capper. – London: EMIS Datareview Series N 10, 1994. – 618 p.
171. CdTe and Cd_{1-x}Zn_xTe for nuclear detectors: facts and fictions / P. Fougères, P. Siffert, M. Hageali, J.M. Koebel, R. Regal // *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip.* – 1999. – V. 428, N 1. – P. 38–44.
172. Dark noise currents and energy resolution of CdZnTe spectrometers / Y. Nemirovsky, G. Asa, C.G. Jakobson, A. Ruzin, J. Gorelik // *J. Electron. Mater.* – 1998. – V. 27, N 6. – P. 800–806.
173. Factors limiting the performance of CdZnTe detectors / A.E. Bolotnikov, G.C. Camarda, G.W. Wright, R.B. James // *IEEE Trans. Nucl. Sci.* – 2005. – V. 52, N 3(1). – P. 589–598.
174. Effect of the bias electric field on the spectral distribution of the photodielectric effect in the Schottky-barrier structures based on the cadmium-zinc telluride crystals / V.K. Komar', V.M. Puzikov, O.N. Chugai, D.P. Nalivaiko, S.V. Sulima // *Semiconductors*. – 2007. – V.41, No6. – P. 689 – 695.
175. Dielectric properties and quality of Cd_{1-x}Zn_xTe crystals for gamma radiation detectors / O.O. Poluboiarov, O.N. Chugai, S.V. Oleynick, S.V. Sulima // *Sensors and Actuators A: Physical*. – 2016. – V. 244. – P. 233 – 236.
176. Fougères, P. Crystal Growth and Characterization of Cd_{1-x}Zn_xTe Crystals Elaborated by the High Pressure Bridgman Method: Application to X and γ Ray Detection: Thesis Louis Pasteur University, Strasbourg, 1998.

177. Deep energy levels in CdTe and CdZnTe / A. Castaldini, A. Cavallini, B. Fraboni, P. Fernandez, J. Piqueras // *J. Appl. Phys.* – 1998. – V.83, No4. – P. 2121 – 2131.
178. Konstantinov, O.V. Changes in the surface potential of a semiconductor under illumination / O.V. Konstantinov, B.V. Tsarenkov // *Semiconductors.* – 1990. – V.24, No12. – P. 2126 – 2131.
179. Demkov, Yu.N. Decay and polarizability of a negative ion in an electric field / Yu. N. Demkov, G.F. Drukarev // *JETP.* – 1965. – V.20, No3. – P. 614–618.
180. Syllaios, A.J. Optical absorption coefficient of CdZnTe / A.J. Syllaios, P.K. Liao, B.E. Dean // *Proc. SPIE 2274, Optics, Photonics.* – San Diego, 1994. – V. 2274. – P. 49 – 54.
181. Scanning photodielectric spectroscopy of CdZnTe crystals under additional non-monochromatic illumination / O.O. Chugai, O.O. Poluboiarov, S.V. Oleynick, S.V. Sulima, O.O. Voloshin, R.V. Zaitsev, M.V. Kirichenko // *Sensors and Actuators, A: Physical.* – 2021. – Vol. 328. – Article 112772.
182. Sorokina, I.T. Cr²⁺ – doped II–VI materials for lasers and nonlinear optics/ I.T. Sorokina // *Optical Materials.* – 2004. – V. 26, No 4. – P. 395 – 412.
183. Sadofyev, Yu.G. Deep level spectra of MBE-grown ZnTe:Cr²⁺ layers / Yu.G. Sadofyev, M.V. Korshkov // *Semiconductors.* – 2002. – V. 36, no. 5. – P. 493 – 495.
184. Optical absorption and chromium diffusion in ZnSe single crystals / Yu.F. Vaksman, V.V. Pavlov, Yu.A. Nitsuk, Yu.N. Purtov, A.S. Nasibov, P.V. Shapkin // *Semiconductors.* – 2005. – V. 39, no. 4. – P. 377 – 380.
185. En route to electrically pumped broadly tunable middle infrared lasers based on transition metal doped II–VI semiconductors / V.V. Fedorov, A. Gallian, I. Moskalev, S.B. Mirov // *Journal of luminescence.* – 2007. – V. 125, No 1-2. – P. 184 – 195.
186. ZnSe:Cr²⁺ laser crystals grown by Bridgman method / V.K. Komar, D.P. Nalivaiko, S.V. Sulima, Yu.A. Zagoruiko, O.A. Fedorenko,

- N.O. Kovalenko, O.N. Chugai, I.S. Terzin, A.S. Gerasimenko, N.G. Dubina // *Functional materials*. – 2009. – V.16, №2. – P. 192 – 197.
187. Shaskolskaya, M.P. *Acoustic crystals* / M.P. Shaskolskaya. – M.: Nauka, 1982. – 632 p.
188. Influence of doping on radiation stability of scintillators based on lead tungstate and cadmium tungstate single crystals / L. Nagornaya, A. Apanasenko, S. Burachas, V. Ryzhikov, I. Tupitsyna, B. Grinyov // *IEEE Transactions on Nuclear Science*. – 2002. – T. 49, №. 1. – C. 297 – 300.
189. Production of the high-quality CdWO₄ single crystals for application in CT and radiometric monitoring / L. Nagornaya, G. Onyshchenko, E. Pirogov, N. Starzhinskiy, I. Tupitsyna, V. Ryzhikov, Yu. Galich, Yu. Vostretsov, S. Galkin, E. Voronkin // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*. – 2005. – T. 537, №. 1 – 2. – C. 163-167.
190. Influence of admixtures on scintillation and optical characteristics of cadmium tungstate single crystals / L. Nagornaya, I. Tupitsyna, A. Apanasenko, O. Zelenskaya // *Proc. Int. Conf. Inorganic Scintillators Their Applications (SCINT-99)*. – 1999. – C. 653 – 657.
191. Effect of ionizing radiation in ultrasmall doses on dielectric properties of CdZnTe crystals with anomalously high polarizability / V.K. Komar, S.V. Sulima, O.M. Chugai, S.L. Abashin, O.T. Nikolov, S.V. Oleinik, V.M. Puzikov, I.S. Terzin, Y.A. Yatsina // *Technical Physics Letters*. – 2011. – V. 37. – P. 589 – 592.
192. Effect of dopant Cr ions on the dielectric properties of melt-grown ZnSe crystals / O.M. Chugai, A.S. Gerasimenko, V.K. Komar', D.P. Nalivaiko, S.V. Oleinik, O.V. Podshivalova, S.V. Sulima, T.N. Novokhatskaya // *Physics of the Solid State*. – 2013. – V. 55. – P. 60 – 63.
193. Radiation damage in CWO scintillation crystals with different defects / I.A. Tupitsyna, B.V. Grinyov, K.A. Katrunov, L.L. Nagornaya,

- G.M. Onishchenko // IEEE Transactions on nuclear science. – 2009. – T. 56, №. 5. – C. 2983 – 2988.
194. Pashkovskii, M.V. Luminescence centers of cadmium tungstate / M.V. Pashkovskii, A.E. Ovechkin, L.L. Nagornaya // Fiz.elektronika. – 1986. – V. 32. – p.18 – 22.
195. Shevchuk, V.N. Electrical and dielectric properties of CdWO₄ crystals / V.N. Shevchuk, I.V. Kayun // Functional Materials. – 2006. – V.13, No4. – p. 584 – 590.
196. Jonscher, A.R. Scientific papers of the Institute of Electricals Engineering Fundamentals / A.R. Jonscher // Seria Wspolpraca. – 1977. – T.16, No. 1. – p. 5.
197. Klyatskina, I.V. Multiple AC Hopping Conduction in Heavily Doped Germanium / I.V. Klyatskina, I.S. Shlimak // Fiz. Tekh.Poluprovodn. – 1978. – V.12. – p. 134 – 138.
198. Influence of Bi doping and high-temperature annealing on optical and dielectric properties of CdWO₄ crystals / O.M. Chugai, I.A. Tupitsyna, S.V. Oleynick, O.O. Voloshin, I.V Luniov. // Functional Materials. – 2020. – V. 27, № 2. – P. 245 – 251.
199. Effect of the surface state on the spectral distribution of the photosensitivity of single-crystal CdHgTe / N.N. Bely, N.S. Baryshev, I.N. Tarasova, B.V. Panasenko // Sov. J. Opt. Technol. – 1978. – V.45. – P. 619 – 621.
200. Vlasenko, A.I. Recombination in n-type Cd_xHg_{1-x}Te crystals at surface excitation / A.I. Vlasenko, A.V. Lyubchenko, E.A. Sal'kov // Ukr. Fiz. Zh. – 1980. – V. 25, no 3. – P. 434 – 441.
201. Spectral distribution of the photosensitivity of Cd_xHg_{1-x}Te samples under continuous and pulsed excitation conditions / V. Dyakin, V. Koval, A. Lyubchenko, Y. Lukinskii, O. Manita, E. Salkov // Sov. Phys. Semiconductors. – 1986. – V. 20, no. 3. – P. 340 – 341.

202. Kirichenko, L.G. Investigation of a Deep Dislocation Level in ZnSe by the Photostimulated Conductivity Method / L.G. Kirichenko, V.F. Petrenko // *Sov. Phys. Solid State*. – 1980. – V. 22, no. 6. – P. 929 – 931.
203. Anisotropy of plastic deformation of alkali halide crystals under concentrated load / Yu.S. Boyarskaya, S.S. Shutova, R.P. Zhitaru et al. // *Deformation of Crystals During Microhardness Tests*. – Kishinev: Moldavian Academy of Sciences, Shtiinza, 1978. – P. 3 – 67.
204. Valkovskaya, M.I. Plasticity and Fragility of Semiconductors at the Tests for Microhardness / M.I. Valkovskaya, B.M. Pushkash, E.E. Maronchuk. – Kishinev: Moldavian Academy of Sciences, Shtiinza, 1984. – 107 p.
205. Scintillation panels based on zinc selenide and oxide scintillators / V. Litichevskiy, S. Galkin, O. Lalaants, E. Voronkin, I. Breslavskiy, S. Tretiak, N. Kosinov // *Functional materials*. – 2011. – V. 18, №3. – P. 391 – 397.
206. Penin, N.A. Negative capacitance in semiconductor structures / N.A. Penin // *Semiconductors*. – 1996. – V. 30, no. 4. – P. 340 – 343.
207. Penin, N.A. Photocapacitance effect in a monopolar metal-insulator-semiconductor capacitor at low temperatures / N.A. Penin // *Semiconductors*. – 2000. – V. 34, no. 5. – P. 545 – 549.
208. Sze, S.M. *Physics of Semiconductor Devices* / S.M. Sze, Y. Li, K.K. Ng – John Wiley & Sons, 2021. – 944 p.
209. Reznikov, B.I. Transient photoelectric effect in pure, high-resistivity, highly biased metal-semiconductor and metal-insulator-semiconductor structures / B.I. Reznikov // *Semiconductors*. – 1997. – V. 31, no. 8. – P. 857–863.
210. Kovtonyuk, N.F. Sensitivity of insulator-semiconductor structures to time-dependent light fluxes / N.F. Kovtonyuk, V.P. Misnik, A.V. Sokolov // *Semiconductors*. – 2005. – V. 39, no. 11. – P. 1290 – 1293.
211. Analysis of charges and surface states at the interfaces of semiconductor-insulator-semiconductor structures / L.S. Berman, E.I. Belyakova, L.S.

- Kostina, E.D. Kim, S.C. Kim // *Semiconductors*. – 2000. – V. 34, no. 7. – P. 786 – 789.
212. Shik, A. Photoelectric phenomena in polymer-based composites / A. Shik, H. Ruda, E.H. Sargent // *Journal of Applied Physics*. – 2000. V. 88, no. 6. – P. 3448 – 3453.
213. Karas N. Influence oxide coatings on negative photoconductivity in structures macroporous silicon / N. Karas // *Optoelectronics and Semiconductor Technique*. – 2013. – no. 48. – P. 136 – 139.
214. Influence of Electromagnetic Radiation of Different Quantum Energy on Dielectric Properties of Composites Based on Crystals CdZnTe and ZnSe / O.M. Chugai, S.V. Oleynick, O.O. Voloshin, S.M. Galkin, L.Iu. Sidelnikova, O.O. Sosnytska // *Advances in Intelligent Systems and Computing*. – 2020. – V. 1113. – P. 139 – 150.
215. X-ray sensitivity of $\text{Cd}_{0,9}\text{Zn}_{0,1}\text{Te}$ detectors / V.F. Dvoryankin, G.G. Dvoryankina, A.A. Kudryashov, A.G. Petrov, V.D. Golyshev, S.V. Bykova // *Technical Physics*. – 2010. – V. 55, no. 2. – P. 306 – 308.
216. X-ray detectors based on CdZnTe crystals grown from the vapor phase / V.F. Dvoryankin, G.G. Dvoryankina, A.A. Kudryashov, A.G. Petrov, A.A. Davydov, N.V. Zhavoronkov, D.V. Kapkin // *Technical Physics*. – 2012, V. 57, no. 10. – P. 1462 – 1464.
217. Sheleg, A.U. Effect of gamma radiation on the permittivity and electrical conductivity of TlGaS_2 crystals / A.U. Sheleg, K.V. Iodkovskaya, N.F. Kurilovich // *Physics of the Solid State*. – 2003. – V.45, no. 1. – P. 69 – 72.
218. Effect of deep-level defects on the performance of CdZnTe photon counting detectors / Yingrui Li, Gangqiang Zha, Dengke Wei, Fan Yang, Jiangpeng Dong, Shouzhi Xi, Lingyan Xu, Wanqi Jie // *Sensors*. – 2020. – V.20, no. 7. – Article 2032.

219. Vavilov, V.S. Atomic migration and related changes in defect concentration and structure due to electronic subsystem excitations in semiconductors / V.S. Vavilov // *Physics-Uspekhi*. – 1997. – V. 40, №4. – P. 387 – 392.
220. Сугаков, В.Й. Особливості формування розподілу густини імплантованих у кристал атомів за межею пробігу / В.Й. Сугаков // *Ядерна фізика та енергетика*. – 2009. – Т.10, №4. – С. 395 – 402.
221. Anand, K. Electrical Properties of Dielectric Medium / K. Anand, Verma // Wiley-IEEE Press. – 2021. – P. 159 – 211.
222. Onopko, D.E. Physical foundations of metastable impurity center reconstruction in semiconductors / D.E. Onopko, A.I. Ryskin // *Semiconducors*. – 2001. – V. 35, no.11. – P. 1223 – 1230.
223. Nikitina, A.G. Bistable amphoteric centers in semiconductors / A.G. Nikitina, V.V. Zuev // *Semiconductors*. – 2008. – V. 42, no.2. – P. 142 – 148.
224. DX centres in CdZnTe: Cl and their applications / Tineke Thio, J. W. Bennet, D. J. Chadi, R. A. Linke, P. Becla // *Journal of crystal growth*. – 1996. – V. 159, no.1 – 4. – P. 345 – 349.
225. Xu, L Defect levels characterized by photoconductivity and thermally stimulated current in CdZnTe crystals / L. Xu, T. Feng, W. Jie // *Journal of Crystal Growth*. – 2021. – V. 560–561. – Article 126050.
226. Effect of low-dose-rate ionizing radiation on the complex dielectric permittivity of CdZnTe crystals / O. Poluboiarov, O. Chugai, S. Oliinyk, D. Sliusar, S. Sulima // *Lithuanian Journal of Physics*. – 2023. – V.63, N 1. – P 35 – 39.
227. Jonscher, A.K. The universal dielectric response and its physical significance / A.K. Jonscher // *IEEE Trans Elec. Insul*. – 1992. - V.27, no.3. – P. 407 – 423.
228. Чугай, О.М. Модифікація фізичних властивостей кристалів $A^{II}B^{VI}$ формуванням природно впорядкованої дефектної структури:

- монографія / О.М. Чугай, В.К. Комарь, В.М. Пузіков. – Харків: ІСМА, 2008. – 276 с.
229. Взаємна міграція інклюзій та дислокацій у $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ як наслідок післяростової термообробки монокристалів / С.В. Солодін, М.А. Сандуляк, О.О. Коров'янко, Л.П. Щербак, П.М. Фочук // Науковий вісник Чернівецького університету. Хімія. – 2016. – Вип. 771. – С. 87 – 94.
230. Red'ko, R. A. Mechanisms and possibilities of defect reorganization in III–V compounds due to the non-thermal microwave radiation treatment / R.A. Red'ko; G.V. Milenin; V.V. Milenin // Journal of Luminescence. – 2017. – V.192. – P. 1295 – 1299.
231. Milenin, G.V. Transformation of structural defects in semiconductors under action of electromagnetic and magnetic fields causing resonant phenomena / G.V. Milenin, R.A. Red'ko // Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics. – 2019. – V. 22, no.1. – P. 39-46.
232. Діелектричні, оптичні та фотоелектричні властивості кристалів $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$, вирощених з розплаву: монографія / О.М. Чугай, С.В. Олійник, В.П. Колесник, О.О. Полубояров, Д.В. Слюсар, С.В. Сулима, О.О. Волошин. – Харків : Нац. аерокосм. ун-т ім. М.Є. Жуковського «Харків. авіац. ін-т», 2021. – 191 с.
233. Transformation of defects in semiconductor structures under the influence of microwave electromagnetic radiation, which is stimulated by drift phenomena / Yu.Yu. Bacherikov, V.Yu. Goroneskul, O.Yo. Gudymenko, V.P. Kladko, O.F. Kolomys, I.M. Krishchenko, O.B. Okhrimenko, V.V. Strelchuk, G.V. Milenin, R.A. Redko // Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics. – 2020. – V. 23, no.1. – P. 46 – 51.
234. Compositional and dielectric inhomogeneities in melt-grown CdZnTe crystals / O.N. Chugai, S.L. Abashin, A.V. Gaidachuk, D.P. Zherybat'ev, E.A. Zhuk, A.A. Poluboyarov, S.V. Sulima, I.S. Terzin, Yu.A. Yatsyna // Inorganic Materials. – 2015. – V. 51, no. 10. – P. 972–977.

235. Radiation ordering of the structure of imperfect semiconductor crystals. / I.P. Chernov, A.P. Mamontov, V.A. Korotchenko, Y.A. Timoshnikov, E.Y. Boyarko, Y.Y. Kryuchkov, V.V. Kopylov // *Sov. phys. semicond.* – 1980. – V. 14, no. 11. – P. 1346 – 1348.
236. Brudnyĭ, V.N. The model of self-compensation and pinning of the Fermi level in irradiated semiconductors / V.N. Brudnyĭ, N.G. Kolin, L.S. Smirnov // *Semiconductors.* – 2007. – V. 41, no. 9. – С. 1011 – 1020.
237. Dielectric properties of semiconductor compounds $Cd_{1-x}Fe_xTe$ / P.V. Żukowski, J. Partyka, P. Wagierek, Yu. Sidorenko, Yu. Shostak, A. Rodzik // *Semiconductors.* – 1999. – V. 33, no. 3. – P. 276 – 278.
238. Сцинтилятори на основі сполук $A^{II}B^{VI}$. Отримання, властивості та особливості застосування / М.Г. Старжинський, Б.В. Гриньов, Л.П. Гальчинецький, В.Д. Рижиков. – Харків: Інститут монокристалів, 2007. – 296 с.
239. Chaplygin, F.I. Tungsten Carbides [in Russian] / F.I. Chaplygin. – 2011. – Access mode: URL:
http://www.kamet.com.ua/attachments/article/74/kv_1_2_1.pdf.
240. Rempel', A.A. Atomic and vacancy ordering in nonstoichiometric carbides / A.A. Rempel' // *Physics-Uspekhi.* – 1996. – V. 39, № 1. – P. 31 – 57.
241. Kolesnik, V.V. Application of multicomponent coatings with controlled composition over the length of a product / V.V. Kolesnik, V.P. Kolesnik, D.V. Slyusar' // IX Internat. Symp. on Radiation Plasma Dynamics : *proc.* – М. : NITs “Inzhener”, 2012. – P. 233 – 238.
242. Собољ, О.В. Механізм формування фазово-структурного стану конденсатів, отриманих іонним розпорошенням / О.В. Собољ // ФІП. – 2008. – Т. 6, №1 – 2. – С. 20 – 36.
243. Computer Simulation of Abnormal Glow Discharge in Inverse Magnetron Sputtering Systems with Sectioned Cathode Units / D. Slusar, O. Isakov,

- V. Kolesnyk, O. Chugai, S. Oliynick // Springer, Cham, 2021, October. – P. 311 – 320.
244. Cryosystems, Oxford. Crystallographica search-match / Oxford Cryosystems // Journal of Applied Crystallography. – 1999. – V.32, no.2. – P. 379 – 380.
245. Вплив різних факторів на морфологію поверхні покриттів типу WC, створених іонно-плазмовим методом / Д.В. Слюсарь, В.П. Колесник, О.М. Чугай, Л.В. Литовченко, Н.П. Степанушкин, С.Л. Абашин, С.В. Олійник // Авіаційно-космічна техніка та технологія. – 2018. – № 6 (150). – С. 76 – 82.
246. Вплив попередньої підготовки поверхні підкладок на морфологію двокомпонентних покриттів, отриманих в інверсній магнетронній розпорошувальній системі / Д.В. Слюсар, В.П. Колесник, О.М. Чугай, Л.В. Литовченко, Є.І. Іщенко, С.В. Олійник // Авіаційно-космічна техніка та технологія. – 2019. – № 1 (153). – С. 79 – 85.
247. Numerical simulation of abnormal glow discharge processes in crossed electric and magnetic fields / A.V. Isakov, V.P. Kolesnik, A.M. Okhrimovskyy, N.P. Stepanushkin, A.A. Taran // Problems of atomic science and technology. – 2014. - no. 6(94)(20). – P. 171 – 174.
248. Thornton, J.A. Cylindrical Magnetron Sputtering. Thin film processes / J.A. Thornton, A.S. Penfold. – London: Academic Press, 1978. – P. 76 – 110.
249. Vinila, V.S. Synthesis and structural studies of superconducting perovskite $\text{GdBa}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_{10}$. $5+\delta$ nanosystems / V.S. Vinila, J. Isac. – Design, Fabrication, and Characterization of Multifunctional Nanomaterials: Elsevier, 2022. – P. 319 – 341.
250. Nath, D. X-ray diffraction analysis by Williamson-Hall, Halder-Wagner and size-strain plot methods of CdSe nanoparticles-a comparative study / D. Nath, F. Singh, R. Das // Materials Chemistry and Physics. – 2020. – V. 239. – Article 122021.

251. Villars, P. Handbook of Inorganic Substances / P. Villars, K. Cenzual, R. Gladyshevskii. – Berlin: De Gruyter, 2015. – 152 p.
252. Kurlov, A.S. Tungsten carbides and WC phase diagram / A.S. Kurlov, A.I. Gusev // Inorganic Materials. – 2006. – V.42, no.2. – P. 121 – 127.
253. Effect of Annealing Temperature on the Microhardness of Tungsten Carbide Coatings / M. Khechba, B. Zaidi, C. Shekhar, M.P. Nikolova // European Mechanical Science. – 2018. – V.2, no.1. – P. 17 – 19.
254. Zheng, Yi. Plating Hard Chrome Plating Alternative Technologies – HVOF Tungsten Carbide Coating / Yi Zheng // Advanced Materials Research. – 2013. – V. 712. – P. 395–398.
255. Structure and Properties of Ionic-Plasma WC Coatings / V.P. Kolesnyk, O.M. Chuhai, O.S. Kalakhan, O.O. Voloshyn, S.V. Oleinyk, H.H. Veselivs'ka // Materials Science. – 2019 – V.55, no.2. – P. 220 – 224.
256. Bochulia, T.V. The use of structural engineering for obtaining superhard coatings based of nitrides transition metals / T.V. Bochulia, O.V. Sobol // Machines. Technologies. Materials. – 2017. – V. 11, no.2. – P. 77 – 83.
257. High-Entropy Coatings—Structure and Properties / V.F. Gorban', A.A. Andreev, L.R. Shaginyan, S.A. Firstov, M.V. Karpets, N.I. Danilenko // Journal of Superhard Materials. –2018. –V.40, no.2. – P. 88 – 101.
258. Reproducibility of the single-phase structural state of the multielement high-entropy Ti-V-Zr-Nb-Hf system and related superhard nitrides formed by the vacuum-arc method / O.V. Sobol', A.A. Andreev, V.F. Gorban', N.A. Krapivka, V.A. Stolbovoi, I.V. Serdyuk, V.E. Fil'chikov // Technical Physics Letters. – 2012. – V. 38, no. 7. – P. 616 – 619.
259. Thermal Stability of Superhard Nitride Coatings from High-Entropy Multicomponent Ti–V–Zr–Nb–Hf Alloy / S.A. Firstov, V.F. Gorban', N.I. Danilenko, M.V. Karpets, A.A. Andreev, E.S. Makarenko // Powder Metallurgy and Metal Ceramics. – 2014. – V.52, no.9/10. – P. 560 – 566.
260. Особливості структури і електрофізичних характеристик нітридних покриттів з високоентропійного сплаву Ti–V–Zr–Nb–Hf / В.Ф. Горбань,

- І.В. Сердюк, О.М. Чугай, О.О. Волошин, С.В. Олійник, Г.Г. Веселівська, М.І. Даниленко, Д.В. Слюсар, В.А. Столбовий // Фізико-хімічна механіка матеріалів. – 2021. – Т.57, №3. – С. 132 – 137.
261. Gorban', V.F. Instrumented indentation for determining the structural state of materials / V.F. Gorban', É.P. Pechkovskii // Powder Metallurgy and Metal Ceramics. – 2010. – V.49, no. 7/8. – P. 424 – 429.
262. Tony J. Collins. ImageJ for microscopy // Biotechniques. – 2007. – V. 43, no.1. – P. 25 – 30.
263. Tomashov, N.D. Theory of Corrosion and Protection of Metals: The Science of Corrosion / N.D. Tomashov. – New York.: Macmillan, 1966. – 672 p.
264. Ming-Hung, Tsai. Physical Properties of High Entropy Alloys / Tsai Ming-Hung // Entropy. – 2013. – № 15. – P. 5338 – 5346.

ДОДАТОК 1

Акт впровадження результатів дисертаційної роботи в навчальний процес
 Національного аерокосмічного університету ім. М.Є. Жуковського
 «Харківський авіаційний інститут»

ЗАТВЕРДЖУЮ

В.о. проректора з науково-педагогічної
 роботи Національного аерокосмічного
 університету ім. М.Є. Жуковського «ХАІ»
 Андрій ГУМЕННИЙ



АКТ

впровадження в навчальний процес кафедри «Інтелектуальні вимірювальні системи та інженерія якості» Національного аерокосмічного університету ім. М.Є. Жуковського «ХАІ» результатів докторської дисертації доцента кафедри фізики Олійника Сергія Володимировича «Фізичні основи формування електричних та фотоелектричних властивостей кристалів $A^{II}B^{VI}$ і електричних властивостей багатокомпонентних покриттів».

Підтверджуємо, що на кафедрі «Інтелектуальні вимірювальні системи та інженерія якості» ХАІ впроваджено в навчальний процес результати досліджень, викладених в наукових публікаціях та дисертації Олійника С.В. щодо методики урахування впливу діелектричної релаксації на результати вимірювання питомого електроопору напівпровідників в змінному електричному полі. Зазначені результати використовуються при викладенні навчального курсу «Метрологія та теорія вимірювань» у частині, що стосується методичних помилок при вимірюванні електрофізичних параметрів неоднорідних кристалічних матеріалів. Наводяться практичні результати, одержані Олійником С.В. при виконанні досліджень з тематики дисертації.

Декан факультету систем управління
 літальних апаратів

Олександр ЗАБОЛОТНИЙ

Завідувач кафедри інтелектуальних
 вимірювальних систем та інженерії якості

Віталій СІРОКЛИН

ДОДАТОК 2


Акт впровадження результатів дисертаційної роботи в ДП НДТІП (Україна)


 ДЕРЖАВНЕ КОСМІЧНЕ АГЕНТСТВО УКРАЇНИ
 ДЕРЖАВНЕ ПІДПРИЄМСТВО
 НАУКОВО-ДОСЛІДНИЙ ТЕХНОЛОГІЧНИЙ
 ІНСТИТУТ ПРИЛАДОБУДУВАННЯ
 (ДП НДТІП)

вул. Катерининська, 40/42, м. Харків, 61010, тел./факс (057) 733-35-68, тел. (057) 733-11-80

E-mail: ndtip@ukr.net Код ЄДРПОУ 14310589

№ _____ від _____


 ЗАТВЕРДЖУЮ
 Голова комісії

 Замірець М.В.
 20__ р.

А К Т

про впровадження результатів дисертаційної роботи на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук ОЛІЙНИКА Сергія Володимировича

Комісія фахівців Державного підприємства Науково-дослідний технологічний інститут приладобудування (ДП НДТІП) у складі: голови – Головного інженера Ахрамєєва А.В., членів комісії – нач. відділу, к.т.н, Зубкова В.М; старшого наукового співробітника Воропаєвої О.Г., склала цей акт про впровадження наукових положень та результатів дисертації Олійника Сергія Володимировича в ДП НДТІП при виробництві електронних пристроїв з використанням високоомних напівпровідників.

В результаті впровадження наукових положень та результатів дисертації «Фізичні основи формування електричних та фотоелектричних властивостей кристалів $A^{II}B^{VI}$ і електричних властивостей багатокомпонентних покриттів» Олійника С.В. отриманий науково-технічний ефект, пов'язаний із стабілізацією технічних характеристик низки електронних пристроїв спеціальної техніки.

Зокрема, запропоновані в роботі Олійника С.В. закономірності впливу електромагнітного випромінювання надвисокої частоти на електричні властивості високоомних кристалів (на прикладі твердих розчинів $Cd_{1-x}Zn_xTe$) дозволяє виконувати керовану зміну електричних властивостей високоомних напівпровідників при створенні новітніх приладів спеціальної техніки.

Акт впровадження результатів дисертації Олійника С.В. обговорено та схвалено науково-технічною радою ДП НДТІП, протокол № 6 від "9" травня 2023 року.

Голова комісії: _____
 Члени комісії: _____

А.В. Ахрамєєв
 В.М. Зубков
 О.Г. Воропаєва

ДОДАТОК 3

Список опублікованих праць за темою дисертації

1. Chugai O.O., Poluboiarov O.O., **Oleynick S.V.**, Sulima S.V., Voloshin O.O., Zaitsev R.V., Kirichenko M.V. Scanning photodielectric spectroscopy of CdZnTe crystals under additional non-monochromatic illumination. – *Sensors and Actuators, A: Physical*. – 2021. – Vol. 328. – Article 112772. <https://doi.org/10.1016/j.sna.2021.112772> (Q2, Scopus).
2. Poluboiarov O.O., Chugai O.N., **Oleynick S.V.**, Sulima S.V. Dielectric properties and quality of Cd_{1-x}Zn_xTe crystals for gamma radiation detectors. – *Sensors and Actuators A: Physical*. – 2016. – V. 244. – P. 233 – 236. <https://doi.org/10.1016/j.sna.2016.04.052> (Q2, Scopus).
3. Horban V.F., Serdiuk I.V., Chuhai O.M., Voloshyn O.O., **Oliinyk S.V.**, Veselivska H.H., Danylenko M.I., Sliusar D.V., Stolbovyi V.A., Kalahan O.S. Specific Features of the Structure and Electrophysical Characteristics of Nitride Coatings Based on Ti–V–Zr–Nb–Hf High-Entropy Alloy. – *Materials Science*. – 2021. – V.57, no. 3. – P. 428 – 433. <https://doi.org/10.1007/s11003-021-00557-8> (Q3, Scopus).
4. Kolesnyk V.P., Chuhai O.M., Kalakhan O.S., Voloshyn O.O., **Oleinyk S.V.**, Veselivs'ka H.H. Structure and Properties of Ionic-Plasma WC Coatings. – *Materials Science*. – 2019 – V.55, no.2. – P. 220 – 224. <https://doi.org/10.1007/s11003-019-00292-1> (Q3, Scopus).
5. Chugai O.M., Gerasimenko A.S., Komar' V.K., Nalivaiko D.P., **Oleinik S.V.**, Podshivalova O.V., Sulima S.V., Novokhatskaya T.N. Effect of dopant Cr ions on the dielectric properties of melt-grown ZnSe crystals. –

Physics of the Solid State. – 2013. – V. 55. – P. 60 – 63.
<https://doi.org/10.1134/S1063783413010113> (Q3:2010, Q4:2023, Scopus).

6. Abashin S.L., Komar V.K., Nalyvaiko D.P., **Oleynick S.V.**, Puzikov V.M., Rom M.A., Sulima S.V., Chugai O.N. Influence of dielectric relaxation on the contactless resistivity measurement of semiinsulating CdZnTe crystals. – Telecommunications and Radio Engineering (English translation of Elektrosvyaz and Radiotekhnika). – 2011. – V. 70, No 13. – P. 1203 – 1215.
<https://doi.org/10.1615/TelecomRadEng.v70.i13.80>
(Q3: 2011, Q4: 2023, Scopus).
7. Komar V.K., Sulima S.V., Chugai O.M., Abashin S.L., Nikolov O.T., **Oleinik S.V.**, Puzikov V.M., Terzin I.S., Yatsina Y.A. Effect of ionizing radiation in ultrasmall doses on dielectric properties of CdZnTe crystals with anomalously high polarizability. – Technical Physics Letters. – 2011. – V. 37. – P. 589 – 592. <https://doi.org/10.1134/S106378501107008X> (Q3, Scopus).
8. Chugai O.M., Gerasimenko A.S., Komar' V.K., Morozov D.S., **Oleinik S.V.**, Puzikov V.M., Rizak I.M., Sulima S.V. Dielectric properties of ZnSe crystals grown from melt. – *Physics of the Solid State*. – 2010. – V. 52. – P. 2467 – 2471. <https://doi.org/10.1134/S1063783410120048>
(Q3: 2010, Q4: 2023, Scopus).
9. Poluboiarov O., Chugai O., **Oliinyk S.**, Sliusar D., Sulima S. Effect of low-dose-rate ionizing radiation on the complex dielectric permittivity of CdZnTe crystals. – *Lithuanian journal of physics*. – 2023. – V. 63, no. 1. – P. 35 – 39. <https://doi.org/10.3952/physics.2023.63.1.5> (Q4, Scopus).

10. Slusar D., Isakov O., Kolesnyk V., Chugai O., **Olynyck S.** Computer Simulation of Abnormal Glow Discharge in Inverse Magnetron Sputtering Systems with Sectioned Cathode Units. – Springer, Cham, 2021, October. – P. 311 – 320. https://doi.org/10.1007/978-3-030-94259-5_27 (Q4, Scopus).
11. Chugai O.M., **Olynyck S.V.**, Voloshin O.O., Galkin S.M., Sidelnikova L.Iu., Sosnytska O.O. Influence of Electromagnetic Radiation of Different Quantum Energy on Dielectric Properties of Composites Based on Crystals CdZnTe and ZnSe. – *Advances in Intelligent Systems and Computing*. – 2020. – V. 1113. – P. 139 – 150. https://doi.org/10.1007/978-3-030-37618-5_13 (Q4, Scopus).
12. Chugai O.M., Tupitsyna I.A., **Olynyck S.V.**, Voloshin O.O., Luniov I.V. Influence of Bi doping and high-temperature annealing on optical and dielectric properties of CdWO₄ crystals. – *Functional Materials*. – 2020. – V. 27, № 2. – P. 245 – 251. <https://doi.org/10.15407/fm27.02.245> (Q4, Scopus).
13. Poluboiarov O.O., Chugai O.N., Voloshin O.O., Zherybyatiev D.P., **Olynyck S.V.**, Sulima S.V. Inhomogeneity of dielectric properties of cadmium zinc-telluride crystals grown from melt. – *Functional materials*. – 2016. – V. 23, № 3. – P. 378 – 381. <https://doi.org/10.15407/fm23.03.378> (Q4, Scopus).
14. Литовченко Л.В., Колесник В.П., Чугай О.М., Бояркін А.О., Слюсар Д.В., Степанушкін М.П., **Олійник С.В.** Особливості побудови системи електроживлення інверсної магнетронної розпорошувальної системи для формування багатокomпонентних покриттів (спосіб управління процесом розпорошення та його практична реалізація) – *Радіоелектронні і комп'ютерні системи*. – 2019. – № 2 (90). – С. 99 –

107. <https://doi.org/10.32620/reks.2019.2.09> (Категорія А).
15. Чугай О.М., Абашин С.Л., **Олійник С.В.**, Луньов І.В. Вплив механічної обробки поверхні на діелектричні та фотодіелектричні властивості кристалів $A^{II}B^{VI}$. – *Авіаційно-космічна техніка і технологія*. – 2021. – №3. – С. 73 – 78. <https://doi.org/10.32620/aktt.2021.3.08> (Категорія Б).
16. Чугай О.М., Полубояров О.О., **Олійник С.В.**, Волошин О.О., Зайцев Р.В., Кіріченко М.В. Макроскопічна неоднорідність оптичних, діелектричних і фотодіелектричних властивостей кристалів ZnSe. – *Авіаційно-космічна техніка і технологія*. – 2020. – № 6(166). – С. 54 – 60. <https://doi.org/10.32620/aktt.2020.6.06> (Категорія Б)
17. Слюсар Д.В., Колесник В.П., Чугай О.М., Литовченко Л.В., Іщенко Є.І., **Олійник С.В.** Вплив попередньої підготовки поверхні підкладок на морфологію двокомпонентних покриттів, отриманих в інверсній магнетронній розпорошувальній системі. – *Авіаційно-космічна техніка та технологія*. – 2019. – № 1 (153). – С. 79 – 85. <https://doi.org/10.32620/aktt.2019.1.10> (Категорія Б).
18. Литовченко Л.В., Колесник В.П., Чугай О.М., Бояркін А.О., Слюсар Д.В., Степанушкін М.П., **Олійник С.В.** Особливості побудови систем електроживлення інверсної магнетронної розпорошувальної системи для формування багатокомпонентних покриттів (практичні аспекти розробки резистивних ланцюжків у складі генератора плазми). – *Авіаційно-космічна техніка та технологія*. – 2019. – № 5 (157). – С. 12 – 23. <https://doi.org/10.32620/aktt.2019.5.02> (Категорія Б).
19. Слюсарь Д.В., Колесник В.П., Чугай О.Н., Литовченко Л.В., Степанушкин Н.П., Абашин С.Л., **Олейник С.В.** Влияние различных

факторов на морфологию поверхности покрытий типа WC, осажденных ионно-плазменным методом. – *Авіаційно-космічна техніка та технологія*. – 2018. – № 6 (150). – С. 76 – 82. <https://doi.org/10.32620/aktt.2018.6.10> (Категорія Б).

20. Чугай О.М., **Олійник С.В.**, Колесник В.П., Полубояров О.О., Слюсар Д.В., Сулима С.В., Волошин О.О. Діелектричні, оптичні та фотоелектричні властивості кристалів $A^{II}B^{VI}$, вироцнених з розплаву: *монографія*. – Харків : Нац. аерокосм. ун-т ім. М.Є. Жуковського «Харків. авіац. ін-т», 2021. – 191 с.
21. Чугай О.М., Терзін І.С., Комар В.К., Новохатська Т.М., Полубояров О.О., Сулима С.В., **Олійник С.В.**, Шматко О.О. Спосіб вимірювання питомого електроопору високоомних твердих розчинів напівпровідників: пат. на винахід № 76300 Україна МПК (2012) G01R 31/26; заявник й патентовласник Нац. аерокосм. ун-т ім. М.Є.Жуковського „Харк. авіац. ін-т”; Заявл. 09.07.2012; Опубл. 25.10.2012, Бюл. №24. – 8 с.
22. Чугай О.М., Комар В.К., Сулима С.В., Пузіков В.М., Герасименко А.С., Абашин С.Л., **Олійник С.В.**, Морозов Д.С. Спосіб вимірювання питомого електроопору високоомних твердих розчинів напівпровідників: пат. на винахід №90037 Україна, МПК G01R 31/26; заявник і патентовласник Нац. аерокосм. ун-т ім. М.Є. Жуковського «Харк. авіац. ін-т»; Заявл. 17.06.2008; Опубл. 25.03.2010, Бюл. № 6. – 6 с.
23. Чугай О.М., Абашин С.Л., Герасименко А.С., Комар В.К., Новохатська Т.М., Полубояров О.О., **Олійник С.В.**, Сулима С.В. Спосіб визначення фотоактивних центрів в кристалічних матеріалах: пат. на винахід

- №78882 Україна, МПК (2012) G01N 13/00; заявник і патентовласник Нац. аерокосм. ун-т ім. М.Є.Жуковського „Харк. авіац. ін.-т”. – № u2012 08435; Заявл. 09.07.2012; Опубл. 10.04.2013, Бюл. №7. – 6 с.
24. Галкін С.М., Рибалка І.А., Сосницька О.О., Волошин О.О., Чугай О.М., **Олійник С.В.** Спосіб визначення розподілу електрофізичних неоднорідностей в кристалічному матеріалі: пат. на винахід № 123325 Україна МПК G01J 5/50 (2006.01) та G01N 27/22 (2006.01); заявники й патентовласники Інститут сцинтиляційних матеріалів Національної Академії Наук України і Національний аерокосмічний університет ім. М.Є. Жуковського "Харківський авіаційний інститут"; Заявл. 21.12.2018; Опубл. 17.03.2021, Бюл. №11. – 8 с.
25. Чугай О.М., Абашин С.Л., Пузіков В.М., Комар В.К., **Олійник С.В.**, Сулима С.В. Спосіб визначення розподілу електрофізичних неоднорідностей в кристалічних матеріалах: пат. на винахід № 92595 Україна МПК G01J 5/50, G01N 27/22; заявник й патентовласник Нац. аерокосм. ун-т ім. М.Є.Жуковського „Харк. авіац. ін.-т”; Заявл. 20.06.2007; Опубл. 25.11.2010. – 6 с.
26. Чугай О.М, Терзін І.С., Комар В.К., Охрімовський А.М., **Олійник С.В.**, Полубояров О.О., Сулима С.В., Яцина Ю.А. Спосіб вимірювання експозиційної дози електромагнітного випромінювання: пат. на винахід № 76301 Україна МПК (2012) G01T 1/24; заявник й патентовласник Нац. аерокосм. ун-т ім. М.Є. Жуковського „Харк. авіац. ін.-т”; Заявл. 09.07.2012; Опубл. 25.12.2012, Бюл. № 24. – 8 с.
27. Чугай О.М., Полубояров О.О., **Олійник С.В.**, Волошин О.О., Зайцев Р.В., Кіріченко М.В. Макроскопічна неоднорідність оптичних, діелектричних і фотодіелектричних властивостей кристалів ZnSe.

- Міжнародна науково-практична конференція “Integrated Computer Technologies in Mechanical Engineering” ICTM-2020: тези доп. – Харків: Нац. аерокосм. ун-т ім. М.Є. Жуковського «Харків. авіац. ін-т», 2020. – С. 21 – 25.
28. Чугай О.М., Волошин О.О., **Олійник С.В.**, Галкін С.М., Сідельнікова Л.Ю., Сосницька О.О. Дослідження впливу електромагнітного випромінювання з різною енергією квантів на діелектричні властивості композитів на основі кристалів CdZnTe і ZnSe. Міжнародна науково-практична конференція “Integrated Computer Technologies in Mechanical Engineering” ICTM-2019 («Інтегровані комп’ютерні технології в машинобудуванні» ІКТМ-2019): Тези доп. – Харків : Нац. аерокосм. ун-т ім. М. Є. Жуковського «Харків. авіац. ін-т», 2019. – Том 2. –С. 147 – 150.
29. Chugai O.N., Gavrishuk E.M., Balabanov S.S., **Oleynick S.V.** et. al. Effect of alloying chromium atoms on the defect structure and electrical properties of polycrystalline zinc selenide grown by CVD-method. Abstr. of Int. Conf. “Functional Materials” ICFM – 2011. – Partenit, Crimea, Ukraine, October 3 – 8. – 2011. – P. 153.
30. Komar V.K., Abashin S.L., Chugai O.N., **Oleynick S.V.** et. al. Composition Irregularities and Electrophysical Properties of Melt-Grown CdZnTe Crystals. Int. Conf. on Crystal Growth (ICCG-16) in conjunction with The 14th International Conference on Vapor Growth and Epitaxy (ICVGE-14). – Beijing, China, August 8 – 13. – 2010. – Access mode: <http://www.meeting.edu.cn/meeting/webmedia/jingpin/iccg162010/pic/abstract.zip>

31. Gerasimenko A.S., Komar V.K., Morozov D.S., **Oleynick S.V.** et. al. The influence of Cr alloying atoms on dielectric properties of ZnSe laser crystals. Abstr. Of Int. Conf. “Functional Materials” ICFM – 2009. – Partenit, Crimea, Ukraine, October 5 – 10. – 2009. – P. 341.