

Чугай О.М., Олійник С.В., Колесник В.П., Полубояров О.О.,
Слюсар Д.В., Сулима С.В., Волошин О.О.



ДИЕЛЕКТРИЧНІ, ОПТИЧНІ ТА ФОТОЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ КРИСТАЛІВ $A^{II}B^{VI}$, ВИРОЩЕНИХ З РОЗПЛАВУ



Харків 2021

О.М. Чугай, С.В. Олійник, В.П. Колесник, О.О. Полубояров,
Д.В. Слюсар, С.В. Сулима, О.О. Волошин

ДИЕЛЕКТРИЧНІ, ОПТИЧНІ ТА ФОТОЕЛЕКТРИЧНІ
ВЛАСТИВОСТІ КРИСТАЛІВ $A^{II}B^{VI}$, ВИРОЩЕНИХ З
РОЗПЛАВУ

Харків 2021

ВСТУП

Створення нових електронних і оптичних приладів нерозривно пов'язане з розробкою матеріалів, що володіють особливим поєднанням різних властивостей: електричних, оптичних, фотоелектричних, і ряду інших. До числа таких матеріалів відносяться кристали сімейства $A^{II}B^{VI}$, що широко застосовуються в оптоелектроніці, дозиметрії іонізуючих випромінювань, квантової оптики та інших областях техніки. Однак більш широке застосування цих матеріалів наштовхується на проблему управління їхнім дефектно-домішковим складом, з якою тісно пов'язане досягнення однорідності і стабільності їхніх фізичних властивостей. Складність вирішення даної проблеми зумовлюється неоднорідностями складу, механічною, хімічною і тепловою взаємодією зростаючого кристала з оточенням, а також полями залишкових напружень, що виникають при подальшому охолодженні кристала.

У цій книзі викладено досвід управління дефектно-домішковим складом і, відповідно, електричними, оптичними та фотоелектричними властивостями кристалів $Cd_{1-x}Zn_xTe$ і $ZnSe$, накопичений в ході спільних досліджень в Інституті монокристалів НАН України та Національному аерокосмічному університеті ім. М.Є. Жуковського «ХАІ» (обидві організації знаходяться в місті Харків). Управління охоплює широке коло заходів, починаючи з визначення оптимальних умов росту кристалів (на підставі дослідження їхнього складу і властивостей) і закінчуючи посткристалізаційною обробкою. Сподіваємося, книга буде корисна фахівцям, що займаються дослідженням складу і фізичних властивостей напівпровідників, розробкою на їхній основі приладів різного призначення, а також аспірантам і студентам старших курсів.

СПИСОК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ І СКОРОЧЕНЬ

$A^{II}B^{VI}$ – хімічна сполука, утворена елементами II і VI груп періодичної системи елементів

Cd_i - атом кадмію в положенні між вузлами решітки (дефект кристалічної решітки)

Cd_{Te} (Cl_{Te}) – атом кадмію (хлору) на місці атома телуру (дефект кристалічної решітки)

V_{Cd} – вакансія кадмію (дефект кристалічної решітки)

Te_{Cd} – атом телуру на місці атома кадмію (дефект кристалічної решітки)

$CuK_{\alpha 1}$ – рентгенівське випромінювання з довжиною хвилі $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$

CZT – телурид кадмію-цинку, $Cd_{1-x}Zn_xTe$

x – молярна частка Zn в твердому розчині заміщення $Cd_{1-x}Zn_xTe$

DLOS – оптична спектроскопія глибоких рівнів

DLTS – релаксаційна спектроскопія глибоких рівнів (РСГУ)

DX-центр – домішка, що призводить до значної релаксації решітки, що супроводжується поглибленням енергетичної рівня цієї домішки

PICTS – релаксаційна спектроскопія фотоструму

PL – фотолюмінісценція

НФЛ – низькотемпературна фотолюмінісценція

TEES – термоелектрична емісійна спектроскопія

μ – рухливість носіїв заряду

τ – час життя носіїв заряду

ФДЕ – фотодіелектричний ефект

СФДС – скануюча фотодіелектрична спектроскопія

ЕЗЕ – ефективність збирання електронів

ННЗ – нерівноважні носії заряду

ФП – фотопровідність

ЗЗ – заборонена зона

ІЧ – інфрачервоний

FFT – fast Fourier transform, швидке перетворення Фур'є

FWHM – full width at half-maximum, повна ширина на половині максимуму

РОЗДІЛ 1. ВИГОТОВЛЕННЯ ЗРАЗКІВ КРИСТАЛІВ І МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ ЇХ ФІЗИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ

Основне технічне застосування кристалів CdZnTe – детектування гамма-випромінювання – зумовило високі вимоги до їхньої однорідності та дефектно-домішкового складу. Тому в цьому розділі буде розглянуто умови вирощування та виготовлення зразків вказаних кристалів і методи дослідження їх фізичних властивостей.

Загальновідомо, що хімічний склад сировини, метод й умови вирощування суттєво впливають на точкові дефекти структури та пов'язані з ними локалізовані стани носіїв заряду в кристалах телуриду кадмію-цинку. Тому електричні й фотоелектричні властивості даних кристалів, а також технічні характеристики виготовлених на їхній основі детекторів гамма-випромінювання досліджені нами в тісному зв'язку з методом вирощування кристалічного злитка, хімічним складом сировини і умовами порізки злитка, а також виготовлення з отриманих фрагментів детекторів гамма-випромінювання. При цьому використовувалися оригінальні методи дослідження кристалів і метод вимірювання характеристик детекторів, виготовлених на їх основі.

1.1. Підготовка сировини і вирощування кристалів методом Бріджмена

1.1.1. Властивості шихти та її підготовка до завантаження в тигель

Добре відомо, що якість сировини відіграє ключову роль в забезпеченні необхідних властивостей кристалічних напівпровідників, особливо властивостей, що визначаються точковими дефектами структури. У зв'язку з

цим важливо зупинитися на хімічних і фізичних властивостях складових шихти.

Шихту для вирощування монокристалів CdZnTe можна виготовити наступними способами: а) з телуридів цинку й кадмію, б) з елементів Zn, Cd та Te і в) комбінацією цих способів. Важливі для вирощування кристалів з розплаву фізичні властивості компонентів шихти наведено в табл. 1.1. З цих даних випливає природний висновок – основна складність вирощування кристалів CZT з розплаву полягає у високій температурі плавлення компонентів шихти. Для встановлення оптимальних умов приготування шихти мають істотне значення перераховані далі хімічні властивості її складових.

Таблиця 1.1

Фізичні властивості компонентів шихти для вирощування кристалів CdZnTe [1]

Сировина	Стан, колір	Щільність, г/см ³	Температура плавлення, °С
ZnTe	Порошок темно-червоного кольору	6,34	1300
CdTe	Порошок чорного кольору	6,20	1092
Zn	Метал сріблястого кольору	7,13	419,5
Cd	Метал сріблястого кольору	8,65	321
Te	Порошок сріблясто-сірого кольору	6,25	449,8

Телурид цинку реагує з водою і розчиняється в кислотах. У той же час телурид кадмію не розчиняється у воді, але реагує з азотною кислотою. При нагріванні в присутності кисню ці речовини розкладаються на двоокис телуру і

оксиди металів. Металевий цинк розчиняється в кислотах і лугах. Кадмій не розчиняється у лугах, але реагує з кислотами. Телур не розчиняється у воді і також реагує з кислотами. Зазначені речовини не вибухо- і не пожежонебезпечні.

Таким чином, хімічні властивості складових шихти зумовлюють вимогу виключити їх контакт з водою, кислотами і лугами. Крім того, необхідно не допускати нагрівання телуридів цинку і кадмію в присутності кисню. З огляду на все це, шихта для вирощування кристалів, готувалася з телуридів кадмію та цинку.

1.1.2. Підготовка тигля і компресійної печі до вирощування кристалічного злитка

Істотну роль при рості кристалічного злитка, природно, грає тигель. Перед завантаженням сировиною його продувають стисненим повітрям, а потім зважують разом із кришкою. Для очищення від сторонніх речовин тигель потім промивають етиловим спиртом і просушують під витяжкою. Після цього в тигель завантажують заздалегідь приготовану сировину, закривають тигель кришкою і повторно зважують. Масу завантаженої сировини визначають як різницю мас тигля до і після завантаження.

Тигель з сировиною CdZnTe поміщають у ростову камеру компресійної печі таким чином, щоб термопара перебувала у зоні максимальної температури поблизу носика тигля (1150°C). На завершення піч герметизують. Виконуючи вакуум-термічну підготовку компресійної печі, її об'єм вакуумують до тиску 1,3 Па. Після цього включають електроживлення печі і продовжують вакуумування до моменту досягнення температури ростової зони (650°C). Вимикають електричне живлення печі, зберігаючи в ній вакуум, потім охолоджують до температури 100°C .

Завершують підготовку тигля і компресійної печі до росту кристала її прогріванням і заповненням аргоном. Для цього піч відключають від вакуумної системи і, відкривши редуктор аргонової системи, заповнюють аргоном до тиску 4,0 Па. Включають пульт управління нагрівачів і підвищують їхню потужність до необхідної для оплавлення сировини. Температуру зони доводять до температури плавлення (1150^{+5})°C.

1.1.3. Вирощування кристалів

Однією з основних умов росту кристала CdZnTe з розплаву є гомогенізація останнього. Для цього після досягнення теплової рівноваги в робочій зоні ростової печі систему її управління переводять в режим автоматичного регулювання температури і витримують розплав в такому стані протягом доби. Тільки після цього починають протяжку тигля зі швидкістю $\sim 0,8$ мм/год відносно теплового вузла печі, забезпечуючи тим самим оптимальні умови кристалізації. Цей процес відбувається при запрограмованому зниженні температури розплаву в умовах існування не тільки радіальної, а й осьової складових градієнта температури в області нагрівача. Важливо підкреслити, що зростання кристала з розплаву супроводжується виділенням на фронті кристалізації (поверхні розділу рідкої і твердої фаз) теплоти кристалізації, яку необхідно відводити узгоджено зі швидкістю зростання. При цьому швидкість відводу тепла повинна відповідати швидкості росту кристала, але не приводити до його переохолодження, запобігаючи тим самим утворення нових центрів кристалізації.

Після протягування тигля через задану теплову зону кристалізація автоматично припиняється і напруга на нагрівачі програмовано знижується до нуля. Вирощений кристал перевіряють візуально на відсутність в його об'ємі тріщин і непроплавів. За наявності зазначених дефектів кристал відбраковують.

Технологічно прийнятні параметри процесу вирощування (швидкість зростання, тиск інертного газу, конструкція тигля та ін.) обумовлюються розміром вирощуваних кристалів і для кожного ростового оснащення визначаються експериментально. Оптимальні значення цих параметрів використовуються при створенні автоматичних систем управління зростання кристалів.

1.2. Виготовлення експериментальних зразків і детекторів гамма-випромінювання

1.2.1 Виготовлення зразків

Очевидно, що при виготовленні зразків кристалів важливо забезпечити відсутність на їхній поверхні порушеного шару, будь-яких забруднень, а також локальних перегрівів, що можуть викликати неконтрольовану зміну дефектно-домішкового складу кристала. Тому, як правило, поверхні зразків отримують сколюванням. Частина наших досліджень виконана на зразках у формі пластини, поверхні яких отримані зазначеним способом. Разом з тим, використовуючи тільки сколювання, не можна виготовити зразки прямокутної форми, необхідні для виконання низки дослідів. При виготовленні таких зразків ми застосовували спеціальне обладнання.

При різанні кристалічного злитка на фрагменти (пластини) необхідна їх жорстка фіксація на підставці, здійснювана за допомогою спеціальної мастики, до складу якої входять каніфоль і віск (75 і 25 мас. %, відповідно). Істотно, що розм'якшення цієї мастики настає при температурі 70...80°C, за якої не відбуваються незворотні зміни дефектно-домішкового складу кристалів CZT. Саме до цієї температури нагрівають оправлення з основою і окремо злиток. Після того як злиток розмістили на основу з мастикою, всю систему охолоджують до кімнатної температури, за якої і проводиться порізка злитка.

Цю операцію проводять на спеціальних верстатах, що створюють в кристалі порушений шар мінімальної товщини. Хороші результати нами було досягнуто при використанні для різання верстата зі сталевим полотном. В якості такого полотна застосовували тонку сталеву смугу, яка в процесі різання постійно змочувалася абразивною суспензією. Ця суспензія являє собою суміш взятих у співвідношенні 1:5 порошку карбиду кремнію SiC або електрокорунду Al_2O_3 з розміром зерна від 5 до 25 мкм (M5, M10, M14, M25) і дистильованої води.

Найменшу (порядку десятків мкм) товщину порушеного шару в кристалі забезпечили верстати (рис. 1.1), у яких роль полотна виконує тонкий сталевий дріт (діаметром 0,005", 0,010" або 0,015"), а абразивна суспензія складається з відповідного порошку і гліцерину. В процесі різання дріт перемотується з однієї котушки на іншу, постійно змочуючись абразивною суспензією. Конструкція верстата забезпечує постійний тиск дротяного полотна на кристал.

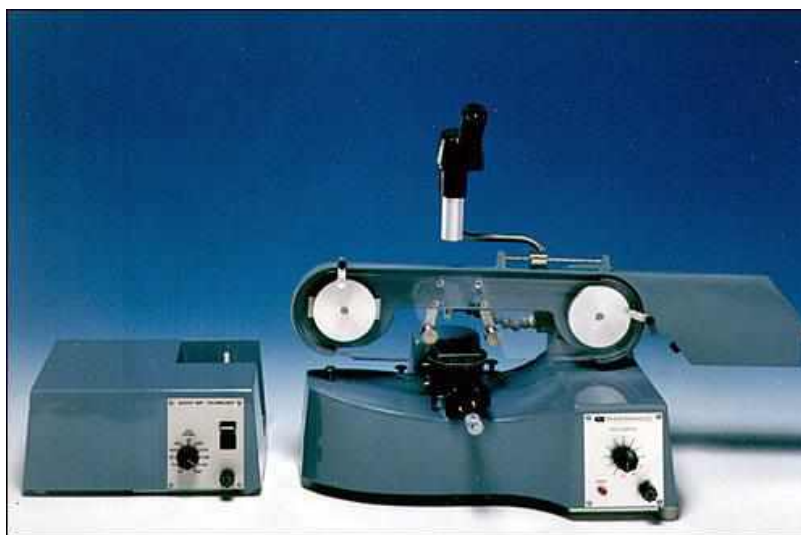
*a**б*

Рис. 1.1. Верстати для різки кристалів фірми South Bay Technology (США): *a* – модель 810; *б* – модель 850.

Після порізки кристалічного злитка на окремі пластини, а пластин, в свою чергу, на заготовки (рис. 1.2 *а* і *б*, відповідно) ці фрагменти є забрудненими клеючою мастикою, механічними частинками і пилом CdZnTe. Щоб очистити фрагменти від цих забруднень, їх занурюють на 10 годин в ацетон, а потім поміщають на фільтрувальний папір. Потім фрагменти послідовно протирають ватою, змоченою ацетоном, і бяззю, змоченою етиловим спиртом. Залишки абразиву видаляють, промивши фрагменти в чистому бензині за допомогою ультразвукової мийки.

*а**б*

Рис. 1.2. Пластини і заготовки зразків CZT.

Щоб зменшити товщину порушеного приповерхневого шару перед його остаточним видаленням шляхом хімічного травлення, використовують механічне шліфування й полірування. При цьому застосовується спеціальний верстат, технічні характеристики якого підбираються відповідно до механічних властивостей кристала.

Шліфування зразків виконують на шліфувальній плиті, виготовленій зі звичайного або кварцового скла. У цьому випадку використовують суспензії на основі абразивів M10 і M5. У той же час для полірування зразків застосовують алмазні порошки ACM5/3 і ACM1/0 або їхні аналоги. Після виконання операцій

шліфування й полірування зразки відмивають в дистильованій або деіонізованій воді, використовуючи ультразвукову мийку, до повного змиву абразиву.

1.2.2. Травлення зразків і нанесення електродів на їх поверхню

Остаточне видалення приповерхневого порушеного шару зразків CZT здійснювали за допомогою хімічного травлення. Цій операції передувало очищення поверхні зразків, що виконувалася послідовно в бензині й ацетоні за допомогою ультразвукової мийки.

Травлення виконували із застосуванням трьох розчинів: 10% розчину трихлоретилену в метанолі (розчин «А»); 5% розчину бром у розчині «А» (розчин «В») і, нарешті, 2% розчину бром у 20% розчині молочної кислоти в етиленгліколі (розчин «С»). Розчини А і В використовували для видалення порушеного шару, а розчин С – для полірування поверхні зразка. Згідно з результатами рентгеноструктурних досліджень, товщина порушеного шару, що видаляється травленням, в досліджених нами зразках становила 15...20 мкм.

Електричні контакти до зразків отримували методом хімічного осадження золота з водного розчину $\text{HAuCl}_4 \times 4\text{H}_2\text{O}$ [2].

1.3. Методи дослідження фізичних властивостей кристалів, а також вимірювання характеристик виготовлених на їх основі приладів

Завдяки широкому застосуванню напівпровідників в електронній техніці розроблено численні методи дослідження їхніх електрофізичних властивостей. Разом з тим ці методи не застосовуються до досліджених нами кристалів внаслідок їх надзвичайно високого питомого електроопору (10^8 – 10^{11} Ом·см).

Тому нами було розроблено оригінальні методи дослідження кристалів, про які і піде далі мова.

1.3.1. Спосіб визначення електрофізичних неоднорідностей в кристалі циліндричної форми

Однією з актуальних проблем сучасного матеріалознавства 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 дефектних частин та неоднорідностей ще до виготовлення з неї кристалічних елементів.

Відомий спосіб визначення неоднорідності кристалічного матеріалу [3], 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 неоднорідності кристалічного матеріалу [4] 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

$$\varepsilon'_i = \frac{(c_i - c'_0)d}{\varepsilon_0 S_{ef}} + 1 \quad (1.1)$$

та

$$\varepsilon''_i = \varepsilon'_i K_{ef} \frac{(c_i tg\delta_i - c'_0 tg\delta_0)}{c_i - c'_0} \quad (1.2)$$

в яких: d – товщина зразка, ε_0 – електрична стала, c'_0 , $tg\delta_0$ – електроємність і тангенс кута діелектричних втрат системи з електродів та з'єднувальних провідників відповідно, S_{ef} , K_e – ефективні площа зразка та коефіцієнт діелектричних втрат зразка кристалу.

Недоліком цього способу є те, що висока чутливість визначення електричної неоднорідності можлива лише за умови, що 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

ємності C_i системи електроди – зразок і визначенням локальних значень діелектричної проникності та коефіцієнта діелектричних втрат, згідно з виразами (1.1) та (1.2), за параметр d приймають діаметр зразка, використовують два рухомих електроди 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 $K' = \frac{\epsilon'_{1i}}{\epsilon'_{2i}}$ та $K'' = \frac{\epsilon''_{1i}}{\epsilon''_{2i}}$.

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 рис. 1.3 та рис. 1.4 показано картини силових ліній поля систем циліндричних електродів зі зразком та сферичного та плоского електродів також зі зразком, відповідно. На цих картинах не відображено заломлення силових ліній на межі зразок – повітря, яке не має принципового значення для подальшого розгляду. Зазначимо, що рисунки 1.3а та 1.4а відповідають випадку, коли площина рисунку співпадає з віссю зразка, а рисунки 1.3б та 1.4б – коли ця вісь

перпендикулярна площині рисунка. Як бачимо, в усіх випадках поле в межах зразка неоднорідне. Причому у випадку 1.3а та 1.4а картини силових ліній поля не мають суттєвих відмінностей для обох систем електродів зі зразком. У той же час у випадках 1.3б та 1.4б 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 c , яка перетинає як зразок, так і повітря.

Принципово важливо, що у випадку системи циліндричних електродів (див. рис. 1.3б) відносна довжина ділянки цієї лінії в межах зразка, обмежена

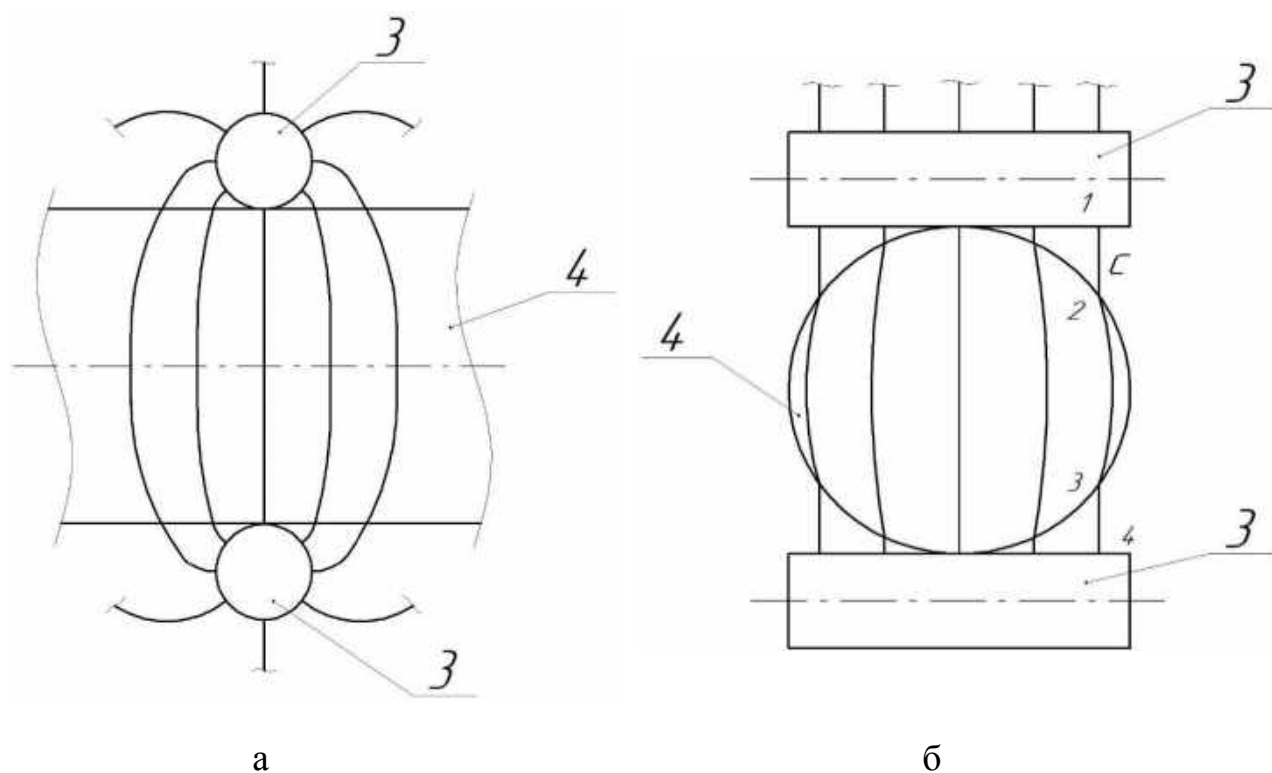


Рис. 1.3. Картини силових ліній поля систем циліндричних електродів зі зразком при орієнтації осей електродів перпендикулярно (а) та паралельно (б) площині рисунка.

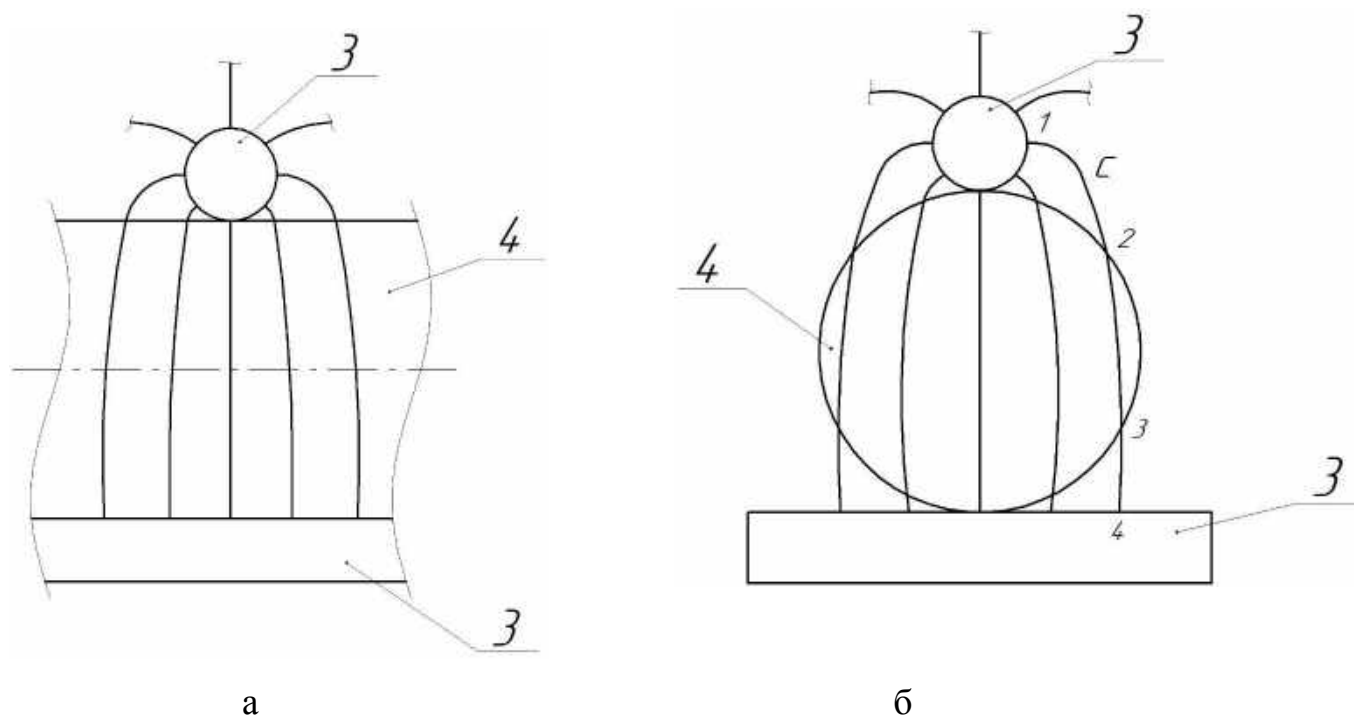


Рис. 1.4. Картини силових ліній поля системи сферичний та плоский електроди зі зразком при орієнтації осі зразка паралельно (а) та перпендикулярно (б) площині рисунка.

точками 2-3, суттєво більша, ніж у випадку системи електродів куля – площина (див. рис. 1.4б). Саме цим забезпечується більша чутливість до електричних неоднорідностей пристрою, за допомогою якого реалізовано запропонований спосіб. Відмінність запропонованого способу від прототипу полягає і 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. 1.5 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

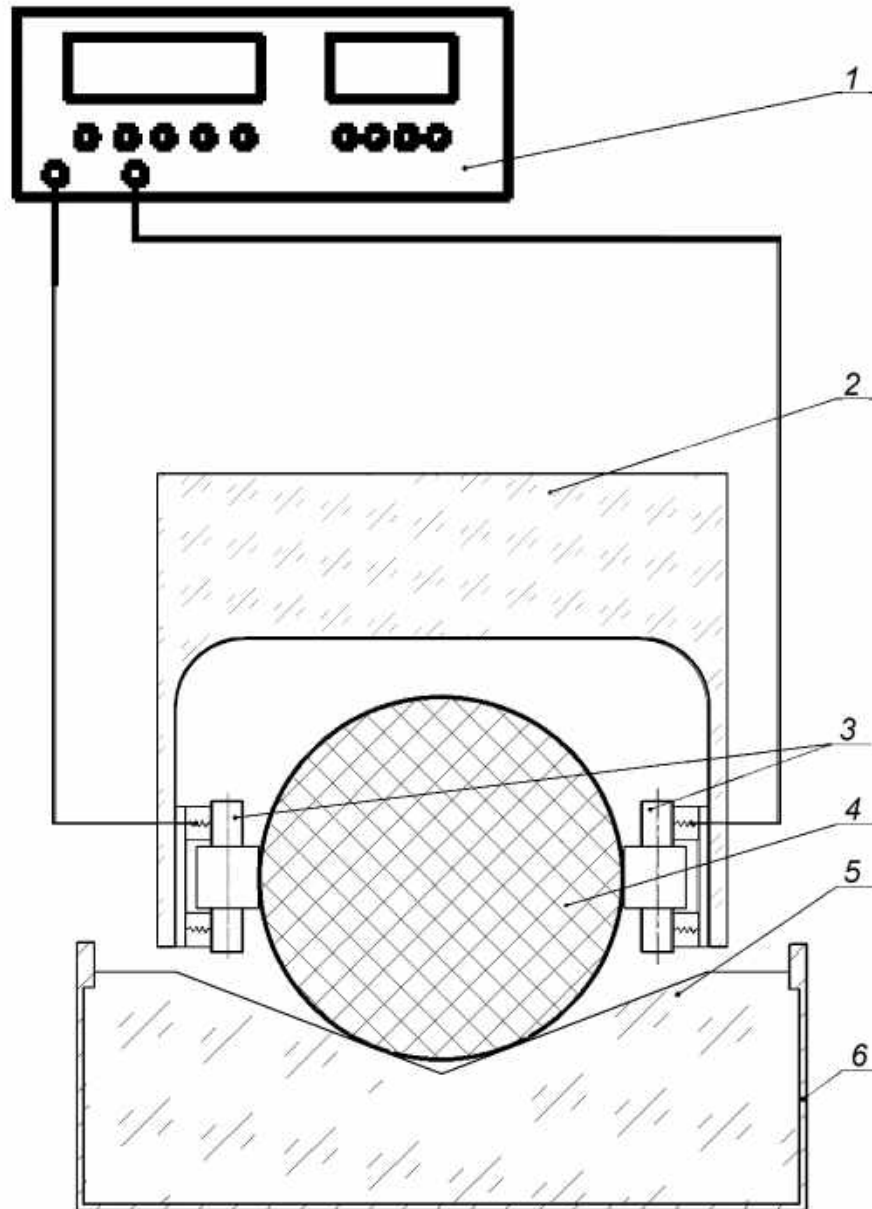


Рис. 1.5. Схема пристрою за допомогою якого реалізується запропонований спосіб визначення неоднорідностей.

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

$$S_{ef} = \frac{(c - c_0)d}{\varepsilon_0(\varepsilon' - 1)} \quad \text{та} \quad K_{ef} = \frac{(c - c_0)\varepsilon''}{(ctg\delta - c_0tg\delta_0)\varepsilon'}$$

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

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

та

$$\varepsilon_{1i}'' = \varepsilon_{1i}' K_{ef} \frac{(c_{1i} \operatorname{tg} \delta_{1i} - c_0' \operatorname{tg} \delta_0) d}{c_{1i} - c_0'} + 1,$$

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. 1.6 зображено зміну вздовж осі зразка ZnSe величини ε' для

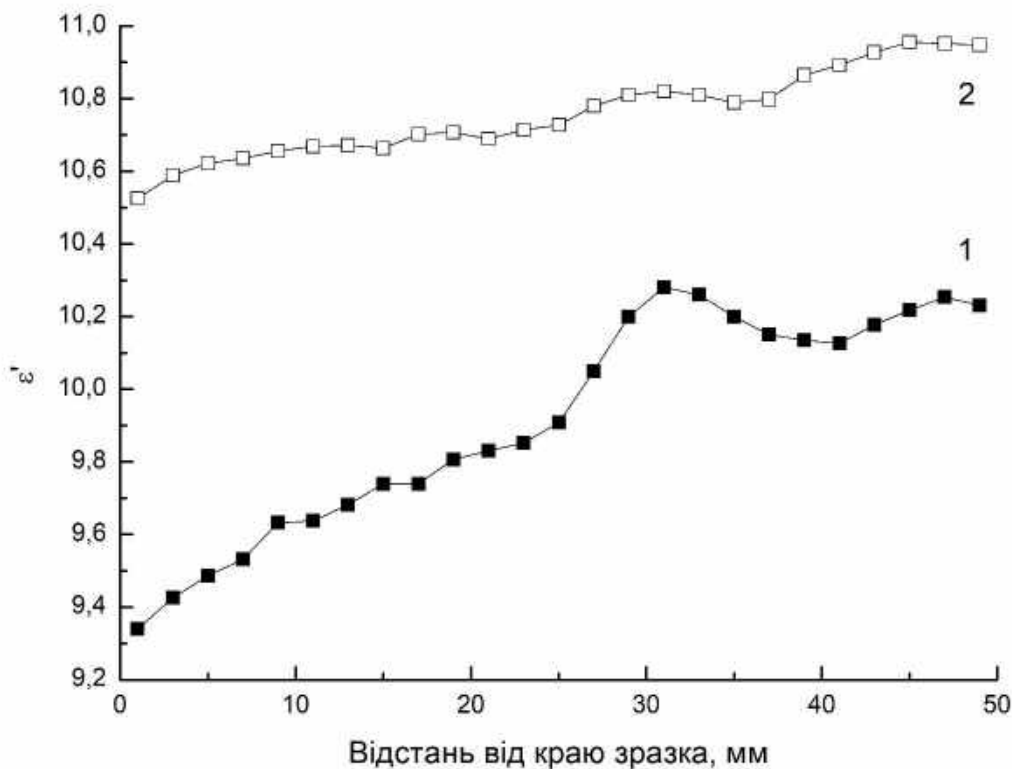


Рис. 1.6. Зміна вздовж осі зразка ZnSe величини ε' для орієнтацій 1 та 2 циліндричних електродів відносно його поверхні.

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 ZnSe величини ε'' для вказаних орієнтацій електродів 3 відносно його поверхні зразка (рис. 1.7).

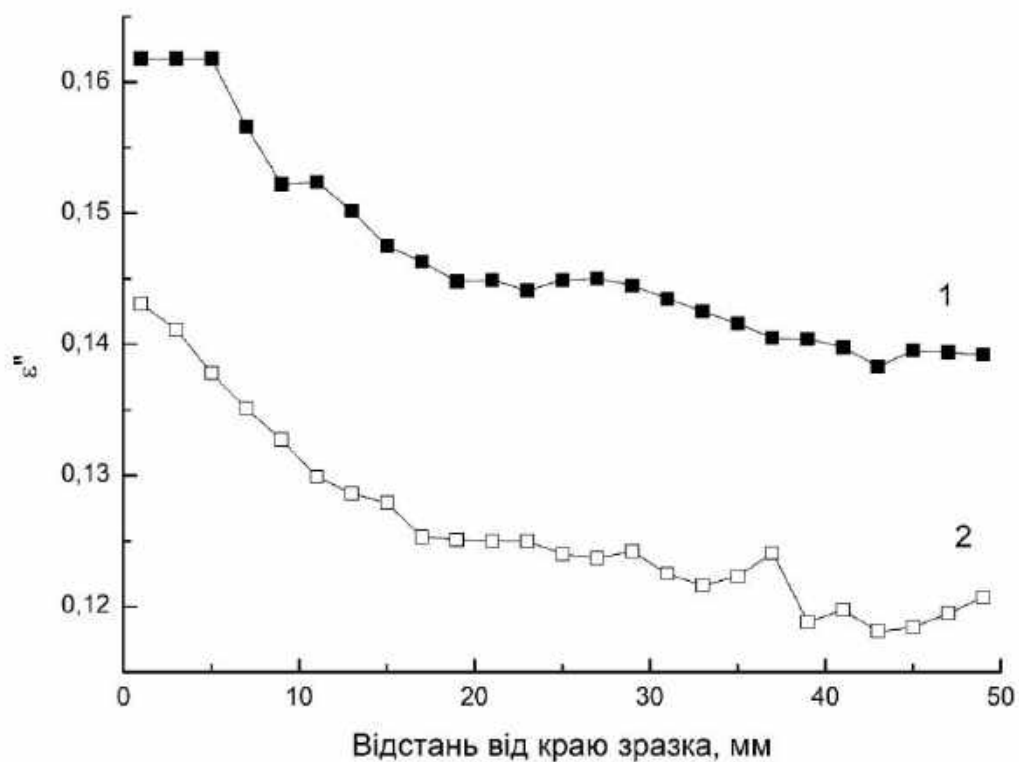


Рис. 1.7. Зміна вздовж осі зразка ZnSe величини ε'' для орієнтацій 1 та 2 циліндричних електродів відносно його поверхні.

На рис. 1.8 зображено зміну коефіцієнта анізотропії K' вздовж осі вказаного зразка. Бачимо, що віддалена від краю зразка на відстань 30 мм неоднорідність є електрично анізотропною.

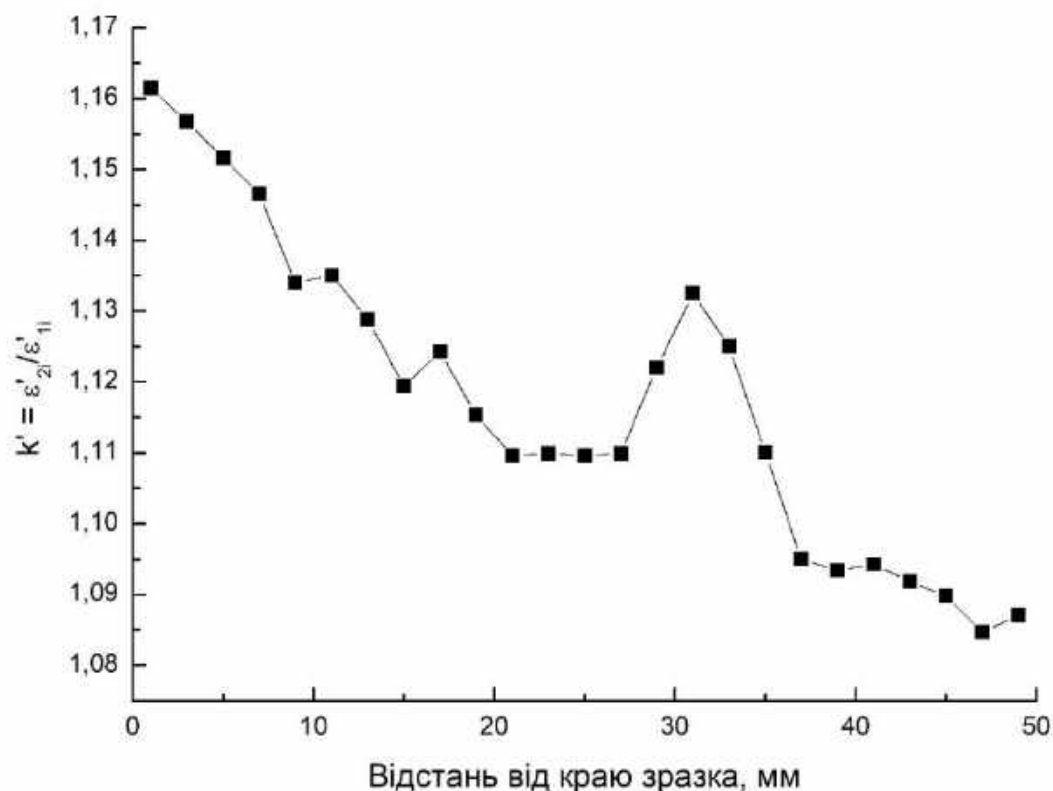


Рис. 1.8. Зміна вздовж осі зразка ZnSe коефіцієнта анізотропії K' .

1.3.2. Спосіб вимірювання питомого електроопору високоомних твердих розчинів напівпровідників

Суттєвою особливістю твердих розчинів CdZnTe як матеріалів для детекторів гамма-випромінювання є високий питомий електроопір ($\rho=10^9-10^{11}$ Ом·см) [5]. Тому вимірювання цієї величини традиційними для напівпровідникової електроніки методами, наприклад, методом Ван дер Пау [6], ускладнено.

У роботі [7] запропоновано спосіб вимірювання ρ високоомних твердих розчинів напівпровідників, заснований на вимірюванні в низькочастотній області залежності від частоти тангенса кута діелектричних втрат $tg\delta$ плоского конденсатора, між пластинами якого поміщено напівпровідник. Поверхні зразка електрично ізольовані від електродів за допомогою тонких

діелектричних шарів. Недоліком цього способу є те, що при його реалізації питомий електроопір вказаних шарів вважають суттєво більшим за такий же параметр досліджуваного зразка. Крім того припускають, що відносна діелектрична проникність зразка заздалегідь відома і не залежить від частоти змінного поля. Разом з тим, у випадку кристалів CdZnTe ці припущення, як правило, не виконуються не тільки з причини відзначеного великого електроопору цих матеріалів, але й через характерну частотну залежність відносної діелектричної проникності, одержану в наших дослідках (рис. 1.9). Також важливо, в цьому способі не враховується вплив на результат вимірювання питомого електроопору втрат енергії електричного поля, пов'язаних з діелектричною релаксацією в досліджуваному зразку.

Перерахованих недоліків позбавлений спосіб [8], також заснований на вимірюванні $tg\delta$ плоского конденсатора, утвореного досліджуваним зразком, який ізольований від електродів двома тонкими шарами діелектрика.

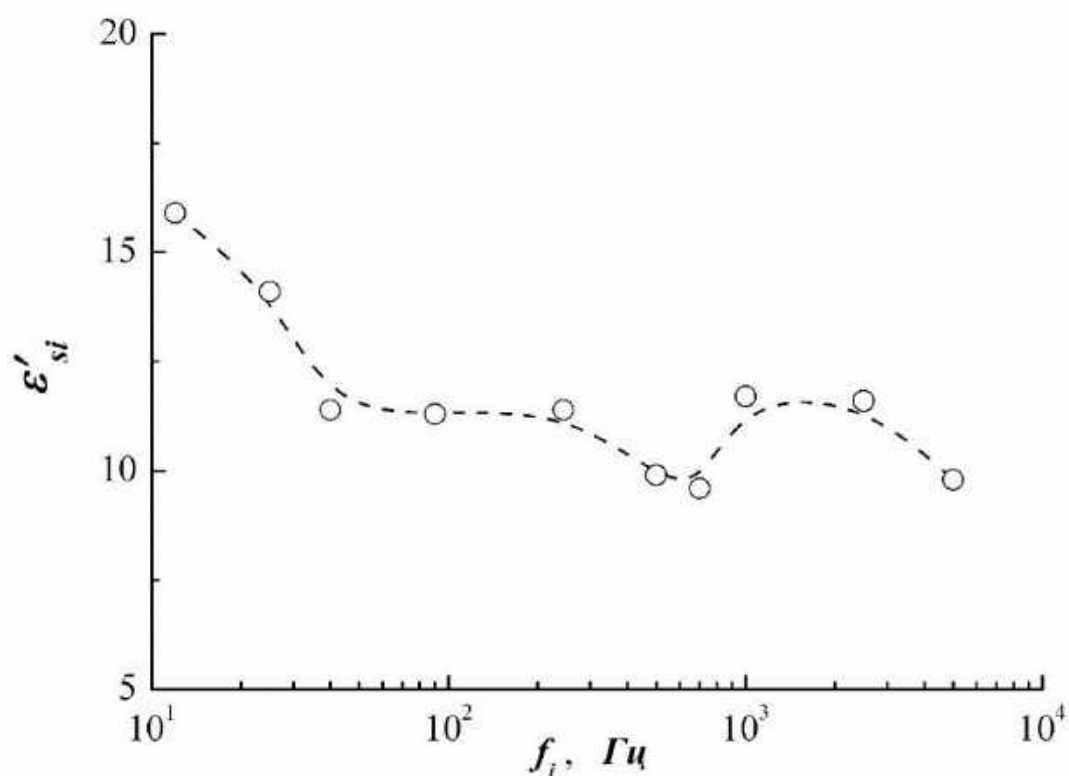


Рис. 1.9. Частотна залежність діелектричної проникності зразка CdZnTe.

При реалізації способу крім зазначеної величини вимірюють електроємність конденсатора C , діелектричну проникність ε'_g і коефіцієнт діелектричних втрат обкладок ε''_g . При цьому питомий електроопір зразка постійному струму визначають, використовуючи заздалегідь встановлену залежність відношення цієї величини до електроопору змінному струму як функцію відносної діелектричної проникності зразка. Однак ця залежність може бути одержано лише експериментально й забезпечує визначення тільки усередненої по деякій кількості зразків оцінки зазначеного співвідношення електроопору для фіксованого значення ε'_s . Наслідком цього є зниження точності вимірювань через те, що кожен зразок має індивідуальну частотну залежність діелектричної проникності, яка визначається особливостями дефектної структури та неоднорідністю складу зразка.

Для підвищення точності описаного способу вимірювання ρ запропоновано визначати цю величину за мінімумом функції, розрахованої з використанням результатів вимірювань тангенса кута діелектричних втрат та електроємності вимірювального конденсатора зі зразком для декількох частот вимірювального поля. При цьому відпадає необхідність у використанні заздалегідь визначеної залежності відношення питомого електроопору постійного струму до електроопору у змінному струмі як функції відносної діелектричної проникності зразка. Запропонований спосіб вимірювання ρ здійснюється за допомогою пристрою, блок-схема якого зображена на рис.1.10. Як видно, електроди 2 електрично з'єднані з мостом змінного струму 1. Між електродами поміщено зразок 4, який електрично ізольований від них діелектричними шарами 3. Крім функції електричної ізоляції зразка діелектричні шари запобігають впливу на результати вимірювання контактних явищ в області електродів.

На початку реалізації запропонованого нами способу вимірювання ρ матеріалів для декількох частот низькочастотного електричного поля f_i вимірюють електроємність C_e і тангенс кута діелектричних втрат $tg\delta_e$

конденсатора, що складається зі зразка, діелектричних шарів і електродів. Для кожної з частот, використовуючи відоме з літератури значення діелектричної проникності матеріалу ε'_s , а також попередньо виміряні питомий електроопір діелектричних шарів ρ_g , площу робочих граней зразка і діелектричних шарів S , їхню діелектричну проникність ε'_g , визначають питомий опір зразка змінному струму ρ_s , згідно з формулою

$$\rho_s = \frac{d_s + \sqrt{d_s^2 - 4 \left[(A \cdot B - K)^2 \cdot (\omega \varepsilon_0 \varepsilon'_s)^2 + \varepsilon'_s d_s A \cdot (A \cdot B - K) \right]}}{2 \cdot \left[(A \cdot B - K) \cdot (\omega \varepsilon_0 \varepsilon'_s)^2 + \varepsilon'_s d_s A \right]}, \quad (1.3)$$

де $A = \varepsilon_0 \omega t g \delta_e$, $B = \frac{\varepsilon'_g \rho_g^2 d_g}{1 + (\omega \varepsilon_0 \varepsilon'_g \rho_g)^2}$, $K = \frac{\rho_g d_g}{1 + (\omega \varepsilon_0 \varepsilon'_g \rho_g)^2}$, ε_0 – електрична постійна. Отриманий параметр ρ_s використовують для обчислення уточненого значення ε'_s за допомогою співвідношення

$$\varepsilon'_s = \frac{\rho_s^2 d_s + \sqrt{\rho_s^2 d_s^4 - 4(D - B)^2 (\varepsilon_0 \omega \rho_s)^2}}{2(D - B) (\varepsilon_0 \omega \rho_s)^2}, \quad (1.4)$$

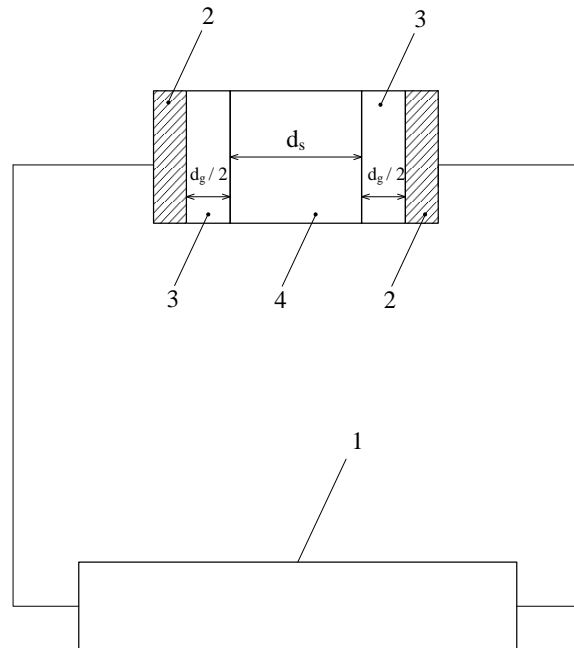


Рис. 1.10. Блок-схема пристрою для вимірювання питомого електроопору високоомних твердих розчинів напівпровідників. 1 – міст змінного струму, 2 –

вимірювальний конденсатор зі зразком, утворений електродами, 3 – діелектричні шари, 4 – зразок.

у якому $D = \frac{S}{\varepsilon_0 C_e \omega^2}$. Далі повторюють ті ж розрахунки доти, доки ε'_s не відрізнятиметься від значення цього параметра в попередній ітерації в межах похибки вимірювань.

Одержану описаним способом сукупність значень питомого електроопору змінному струму ρ_{si} для обраних частот (рис. 1.11) використовують для обчислень функції

$$F(\rho_c) = \sum_{i=1}^n \left(\frac{1}{2\pi f_i \cdot \varepsilon_0 \cdot \varepsilon'_s \cdot \rho_{si}} - \frac{1}{2\pi f_i \cdot \varepsilon_0 \cdot \varepsilon'_s \cdot \rho_c} \right)^2, \quad (1.5)$$

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. 1.11 наведено залежність функції $F(\rho_c)$ для одного із зразків. Остаточню питомий електроопір зразка постійному струму приймають таким, що відповідає мінімуму зазначеної функції. Для даних, наведених на рис. 1.12, шуканий питомий електроопір зразка близький до $2 \cdot 10^6$ Ом·см.

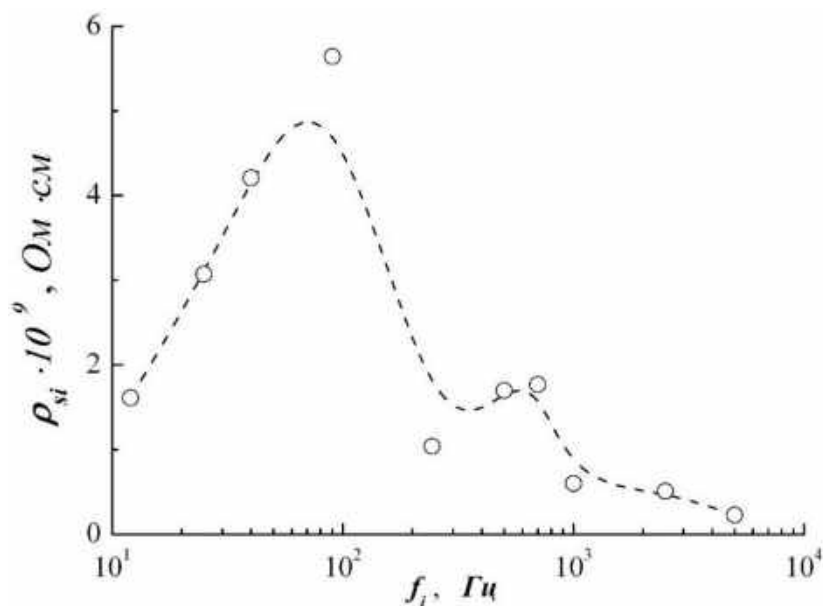


Рис. 1.11. Частотна залежність питомого електроопору змінному струму.

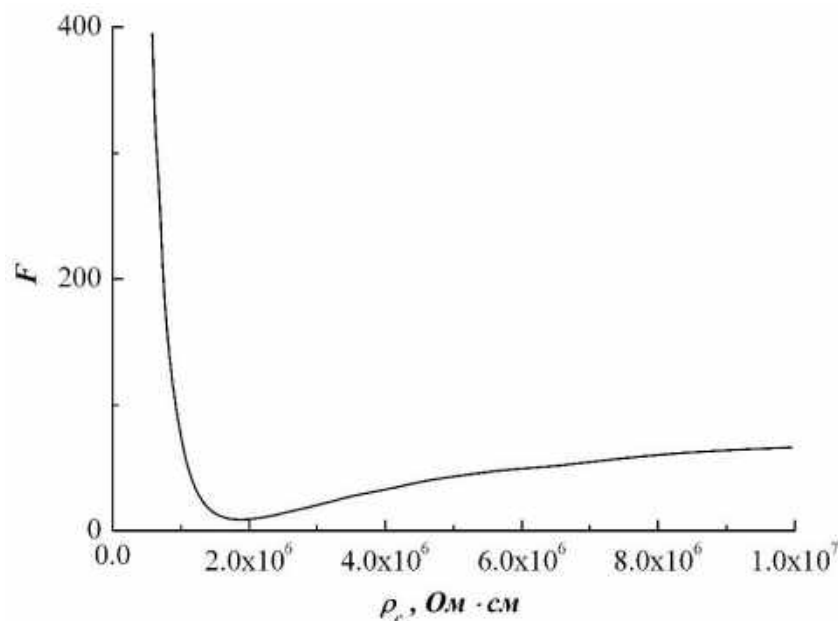


Рис. 1.12. Залежність функції $F(\rho_c)$ від питомого електроопору зразка ρ_c постійному струму.

1.3.3. Модифікація методу скануючої фотодіелектричної спектроскопії напівпровідників

В роботі [9] запропоновано метод скануючої фотодіелектричної спектроскопії локалізованих станів носіїв заряду в напівпровідниках. 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 або вище забороненої зони цих матеріалів. Тому виникла потреба модифікації методу шляхом подолання зазначеного недоліку.

При вирішенні цієї задачі також вимірюють прирости ефективних значень діелектричної проникності $\Delta\varepsilon'_{ef}$ і коефіцієнта діелектричних втрат $\Delta\varepsilon''_{ef}$, плавно змінюючи довжину хвилі монохроматичного світла λ із заздалегідь

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 немонахроматичного світла тієї ж інтенсивності, що і у випадку 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. 1.13. Пристрій складається з: 1 – джерел світла, 2 – конденсорів, 3 – монохроматора, 4 – 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. Світло від іншого джерела 1 також проходить через конденсор 2 і, утворивши немонахроматичні промені 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. 1.14 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; на рис. 1.15 – таку ж діаграму, але при впливі на зразок додаткового немонахроматичного світла. У табл. 1.2 наведені: номери ділянок діаграм,

показаних на рис. 1.14 і 1.15, граничні довжини хвиль λ_i цих ділянок і відповідні їм значення глибини залягання рівнів відносно стелі валентної зони,

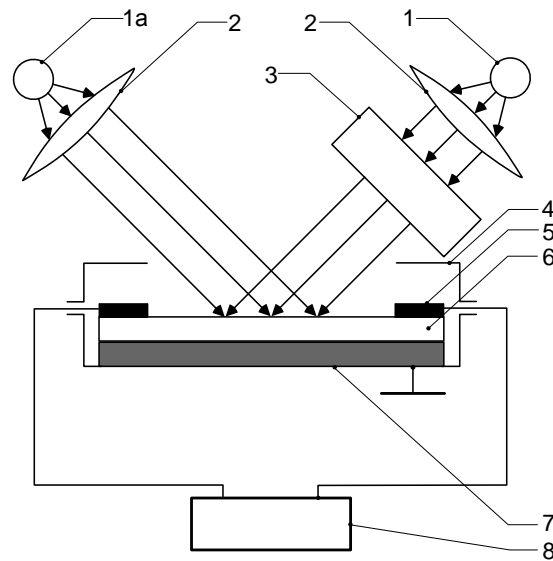


Рис. 1.13. Блок-схема пристрою для визначення фотоактивних центрів.

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

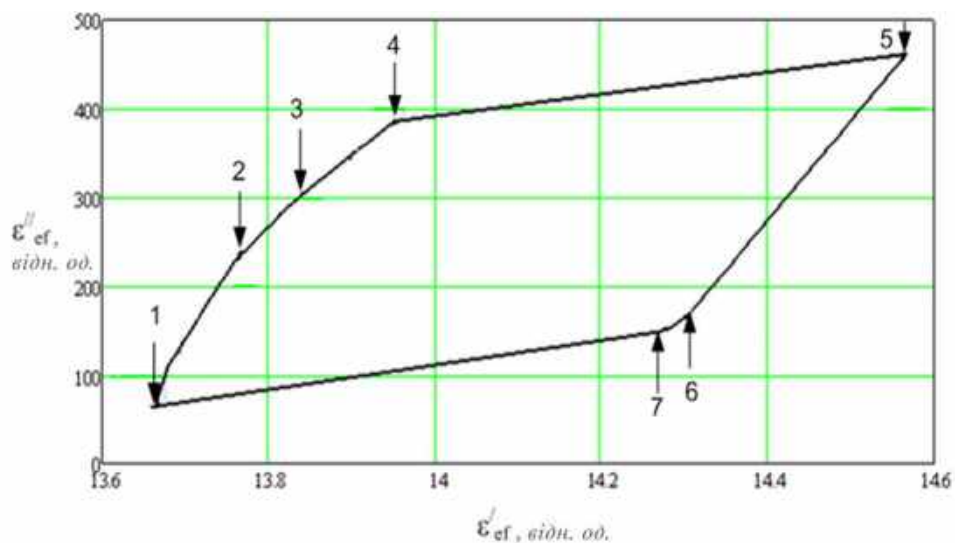


Рис. 1.14. Діаграма $\Delta\epsilon'_{ef}(\lambda) - \Delta\epsilon''_{ef}(\lambda)$, отримана без впливу на зразок кристалу $\text{Cd}_{0,88}\text{Zn}_{0,12}\text{Te}$ додаткового немонохроматичного світла.

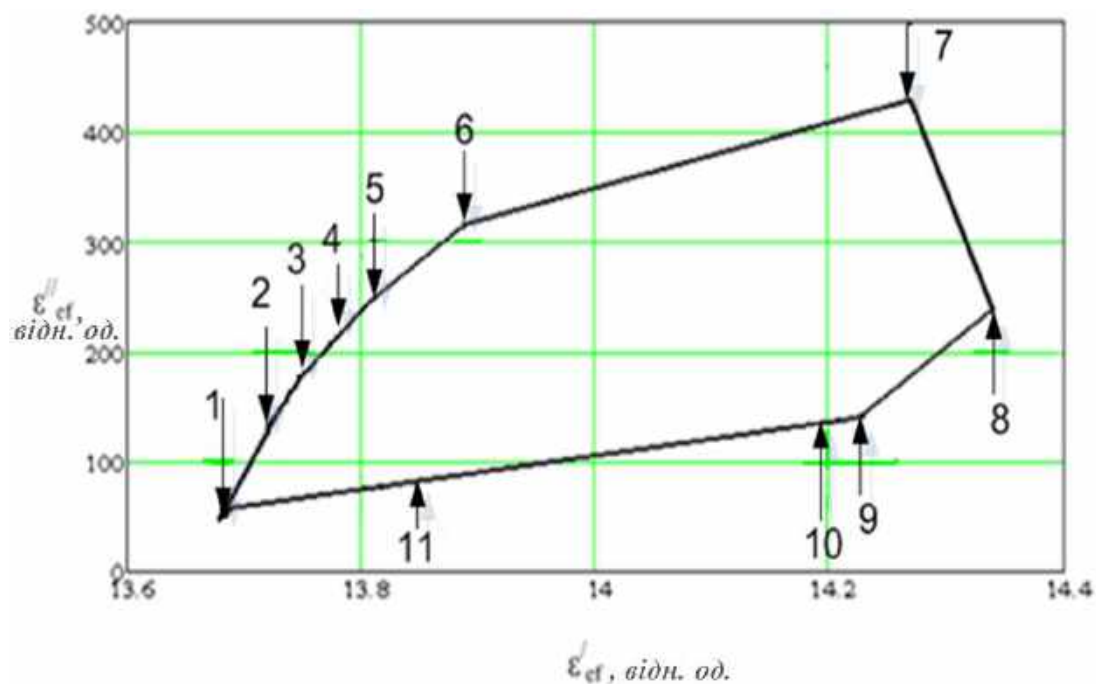


Рис. 1.15. Діаграма $\Delta\varepsilon'_{ef}(\lambda) - \Delta\varepsilon''_{ef}(\lambda)$, отримана при впливі на зразок кристалу $\text{Cd}_{0,88}\text{Zn}_{0,12}\text{Te}$ додаткового некогерентного світла.

Таблиця 1.2

Граничні довжини хвиль λ_i ділянок і відповідні їм значення глибини залягання рівнів, отримані без впливу і при впливі на зразок додаткового некогерентного 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	$E_v+0,05$	$E_v+0,05$

1.3.4. Спосіб вимірювання потужності експозиційної дози електромагнітного випромінювання

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 протікає через зразок високоомного напівпровідника [10]. Головний недолік таких вимірювачів полягає в необхідності створення в кристалічному зразку досить сильного електричного поля, що зумовлює його електричну поляризацію. Це призводить до зниження чутливості вимірювача до електромагнітного випромінювання.

Для послаблення електричної поляризації кристала в роботі [11] запропоновано застосовувати вимірювач у складі електрод – газовий проміжок – високоомний напівпровідник – електрод (Е-ГП-НП-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-НП-Е. Крім того, становить складність виготовлення тонкого ($\approx 0,1$ мм) газового проміжку між електродами 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. 1.16.

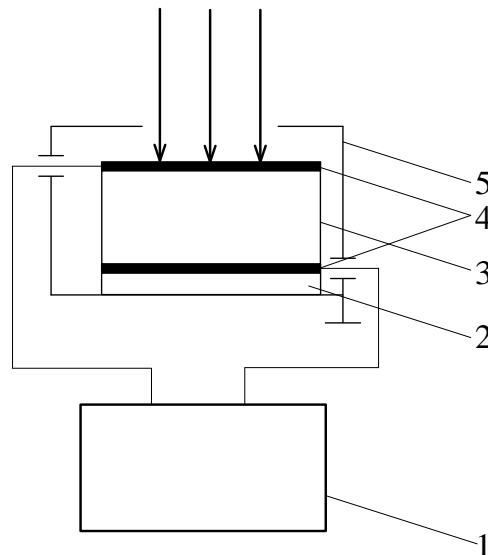


Рис. 1.16. Блок-схема вимірювального пристрою. 1 – прилад для вимірювання електроємності і тангенса кута діелектричних втрат; 2 – електроізолюючі пластини; 3 – пластини з напівпровідника, на обох поверхнях якої виготовлено електроди 4; 5 – електричний екран.

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. 1.17 і 1.18). Після цього визначають частотну залежність діелектричного відгуку при радіаційному впливі (рис. 1.19), що виражається формулою

$$\Delta_\gamma = (C_\gamma(f) - C(f)) \times (tg\delta_\gamma(f) - tg\delta(f)) \quad (1.6)$$

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,

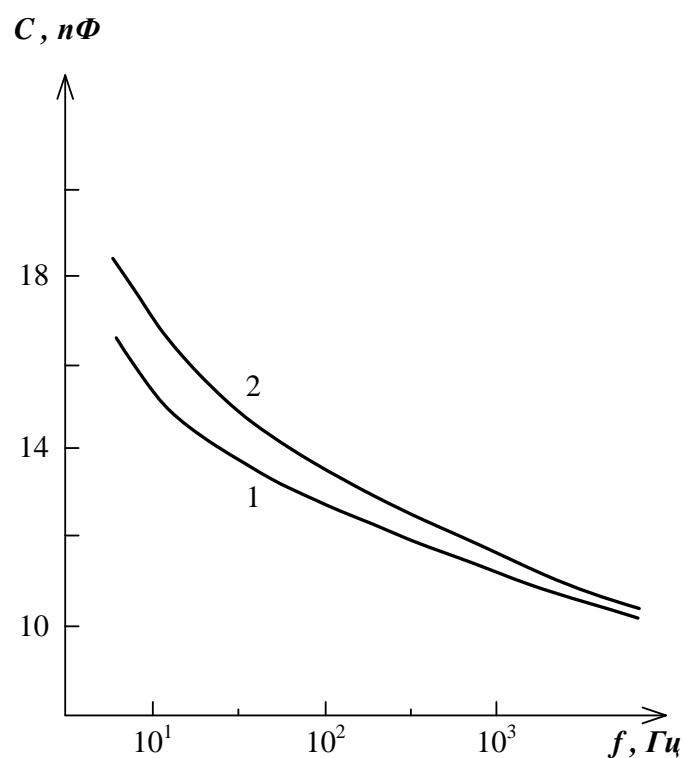


Рис. 1.17. Частотна залежність електроємності пластини ($10 \times 10 \times 3$ мм) напівпровідника (кристал $\text{Cd}_{0.88}\text{Zn}_{0.12}\text{Te}$) з електродами за відсутності дії випромінювання (1), а також при дії випромінювання гамма-квантів ^{137}Cs з потужністю експозиційної дози 800 мР/год (2).

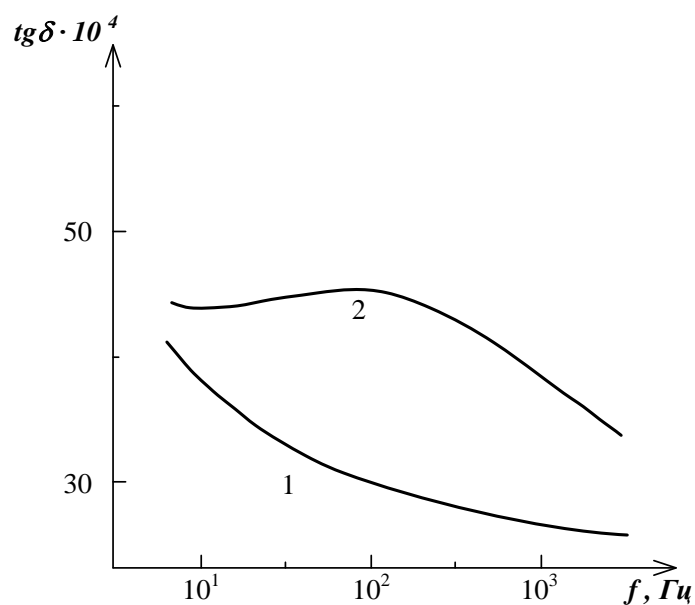


Рис. 1.18. Частотна залежність тангенса кута діелектричних втрат напівпровідникової пластини за відсутності дії електромагнітного випромінювання (1) і при такій дії (2).

одержуючи при цьому характеристичну (робочу) залежність зазначеної величини від P_d . (рис. 1.19). Піддаючи пластину дії випромінювання з невідомою потужністю експозиційної дози, вимірюють C_γ і $\text{tg}\delta_\gamma$ пластини; потім визначають Δ_γ . Використовуючи цю величину і характеристичну залежність для неї, визначають невідому P_d .

Слід зауважити, що застосування твердого розчину напівпровідників відіграє суттєву роль в запропонованому способі вимірювання потужності експозиційної дози електромагнітного випромінювання. Адже добре відомо,

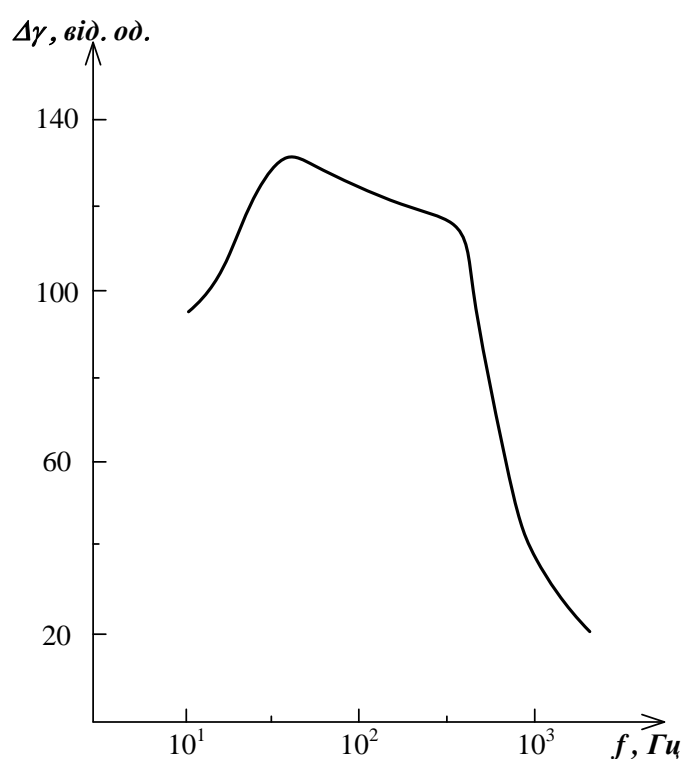


Рис. 1.19. Залежність параметру Δ_γ від потужності експозиційної дози зазначеного випромінювання при частоті електричного поля 0,3 кГц.

що таким матеріалам властиві неоднорідності складу й відповідно великомасштабні внутрішні електричні поля та низька концентрація вільних носіїв струму. 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 [12] 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 сильному електричному полі.

1.3.5. Методика вимірювання добутку рухливості на час життя носіїв заряду

Добре відомо, що дія напівпровідникових детекторів іонізуючого випромінювання визначається не тільки процесами генерації-рекомбінації нерівноважних носіїв заряду, але й також їхнім дрейфом в електричному полі та збиранням носіїв поблизу електродів. Тому при створенні детекторів випромінювання першорядне значення мають кілька параметрів напівпровідника. Одним з таких параметрів є об'ємний питомий опір ρ , що визначає темновий струм (струм витоку) в детекторі й відповідно рівень створюваного ним електричного шуму. Зауважимо, що в свою чергу, шум впливає на енергетичну роздільну здатність спектрометрів іонізуючого випромінювання [13, 14].

Параметром, що вичерпно характеризує як рекомбінацію нерівноважних носіїв, так і їхній дрейф в електричному полі, є добуток рухливості μ на час життя τ носіїв заряду. Множення цієї величини на напруженість створеного в зразку електричного поля E дає довжину дрейфу носіїв відповідного знаку (електронів або дірок) в напівпровіднику:

$$\lambda = \mu\tau E \quad (1.7)$$

Однією з умов досягнення оптимальних параметрів детектора є перевищення величиною λ товщини детектора.

До простих, але в той же час досить точних і швидких методів визначення добутку $\mu\tau$ відноситься метод, заснований на співвідношенні Хекта [14]

$$Q = Q_0 \frac{\mu\tau U}{d^2} \left[1 - \exp\left(-\frac{d^2}{\mu\tau U}\right) \right], \quad (1.8)$$

де Q – зібраний на електродах заряд; Q_0 – заряд, що виник в зразку під дією гамма-кванту; d – товщина активного шару напівпровідникового зразка; U – прикладена до зразка напруга.

Щоб застосувати цей метод для визначення $\mu\tau$ зарядів кожного знаку окремо необхідно допустити, що положення максимуму фотопіку в спектрі гамма-випромінювання радіоактивного ізотопу, зареєстрованому за допомогою детектора з досліджуваного напівпровідника, лінійно залежить від ефективності збирання заряду, тобто від Q/Q_0 , і наближається до насичення при збільшенні напруги зміщення. Крім того, потрібно створити умови для переважного збирання на електродах носіїв одного знаку. Цими умовами є: 1) потрапляння гамма-квантів в зразок з боку одного з електродів; 2) достатньо мала енергія квантів, щоб вони поглиналися в якомога більш тонкому приповерхневому шарі (енергія квантів основної гамма-лінії ізотопу ^{241}Am добре відповідає цій умові – в шарі CdZnTe товщиною 1 мм поглинається 97,5% квантів [15]); 3) досить мала постійна часу ланцюга передпідсилювача, завдяки чому на амплітуду імпульсу не впливатимуть носії заряду, зібрані з затримкою на далекому (по відношенню до точки взаємодії гамма-кванта) електроді.

У випадку, якщо дві пари експериментально отриманих значень $(U_1; Q_1)$ і $(U_2; Q_2)$ задовольняють умові

$$U_2 = 2U_1, \quad (1.9)$$

то, розв'язуючи рівняння (1.8), що відповідає цим значенням, одержуємо для $\mu\tau$

$$\mu\tau = \frac{d^2}{U_2 \ln\left(\frac{2Q_1}{Q_2} - 1\right)} \quad (1.10)$$

Важливо, що зі збільшенням добутку $\mu\tau$ зменшується й напруга зміщення, яку необхідно створити для досягнення насичення струму, тобто повного

збирання зарядів одного знаку. Крім того, у міру збільшення μt положення фотопіку в гамма-спектрі зміщується в бік каналів з великими номерами при постійній напрузі зміщення, покращуючи тим самим можливість інтерпретації спектру. Різниця значень параметра μt , виміряного для електронів на зразках поганої та відмінної якості, досягає одного порядку ($5 \cdot 10^{-4}$ – $5 \cdot 10^{-3}$ см²/В [16]). Така ж відмінність даної величини є характерною для дірок ($5 \cdot 10^{-6}$ – $5 \cdot 10^{-5}$ см²/В [16]).

1.3.6. Методика вимірювання енергетичної роздільної здатності детекторів гамма-випромінювання на основі кристалів CdZnTe

Кінцевою метою описаних в цій роботі досліджень, природно, є створення детекторів гамма-випромінювання на основі кристалів, що вивчалися. Це вимагає розробки методики вимірювання характеристик таких приладів. Для вирішення даного завдання нами було створено установку (рис. 1.20), що включає в себе: 1 – тримач зразка з електродами; 2 – попередній підсилювач eV-500 (eV Products, США); 3 – універсальний аналізатор радіаційних спектрів URSA-II (eV Products, США) і 4 – персональний комп'ютер (ПК).

Важливо відзначити, що функцією тримача 1 є захист детектора від зовнішніх впливів, але забезпечення впливу на нього електромагнітного випромінювання ізотопів ²⁴¹Am або ¹³⁷Cs, що поміщено всередину тримача. Аналізатор радіаційних спектрів URSA-II з'єднаний з ПК за допомогою USB-порту і управляється спеціальною програмою. Та ж програма забезпечує обробку і накопичення одержуваних даних у вигляді бази даних. Також важливо те, що технічні характеристики аналізатора можуть змінюватися в широких межах.

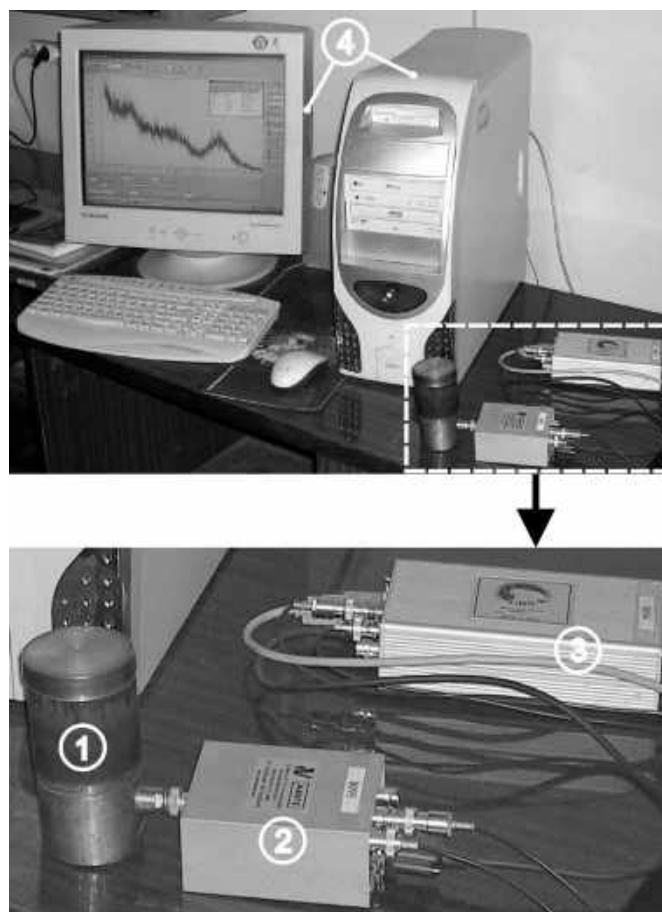


Рис. 1.20. Установка для вимірювання характеристик детекторів на основі кристалів CdZnTe.

Такими характеристиками є:

- внутрішня напруга зміщення $+0 \dots 2000$ В;
- регульована тривалість сформованих імпульсів – $0,25 \dots 10$ мкс;
- широкий діапазон підсилення – $0,008 \dots 250$;
- вибір характеру вхідного сигналу детектора, що здійснюється програмно (негативний, позитивний або попередньо сформований позитивний).

Методика вимірювання енергетичної роздільної здатності детектора на основі CdZnTe передбачає попереднє визначення струму витоку через нього. Зазвичай при цьому на детектор подається напруга зміщення 500 В, а сила струму вимірюється наноамперметром, що входить до складу аналізатора. Якщо ця величина перевищує 20 нА, то зразок, що випробовується, доцільно використовувати в якості лічильника, але не спектрометра гамма-

випромінювання. Відповідно функція спектрометрії випромінювання реалізується, тільки за умови що сила струму витоку через зразок менше зазначеної величини. Для визначення оптимальних умов вимірювання спектра в аналізаторі URSA-II передбачено варіювання напруги зміщення, коефіцієнта посилення, характерного часу імпульсу (часу формування) та тривалості накопичення інформації. У наших дослідях ці параметри, як правило, становили: 500 В; 250; 1 мкс і 60 с, відповідно. Типовий для досліджених нами детекторів енергетичний спектр наведено на рис. 1.21.

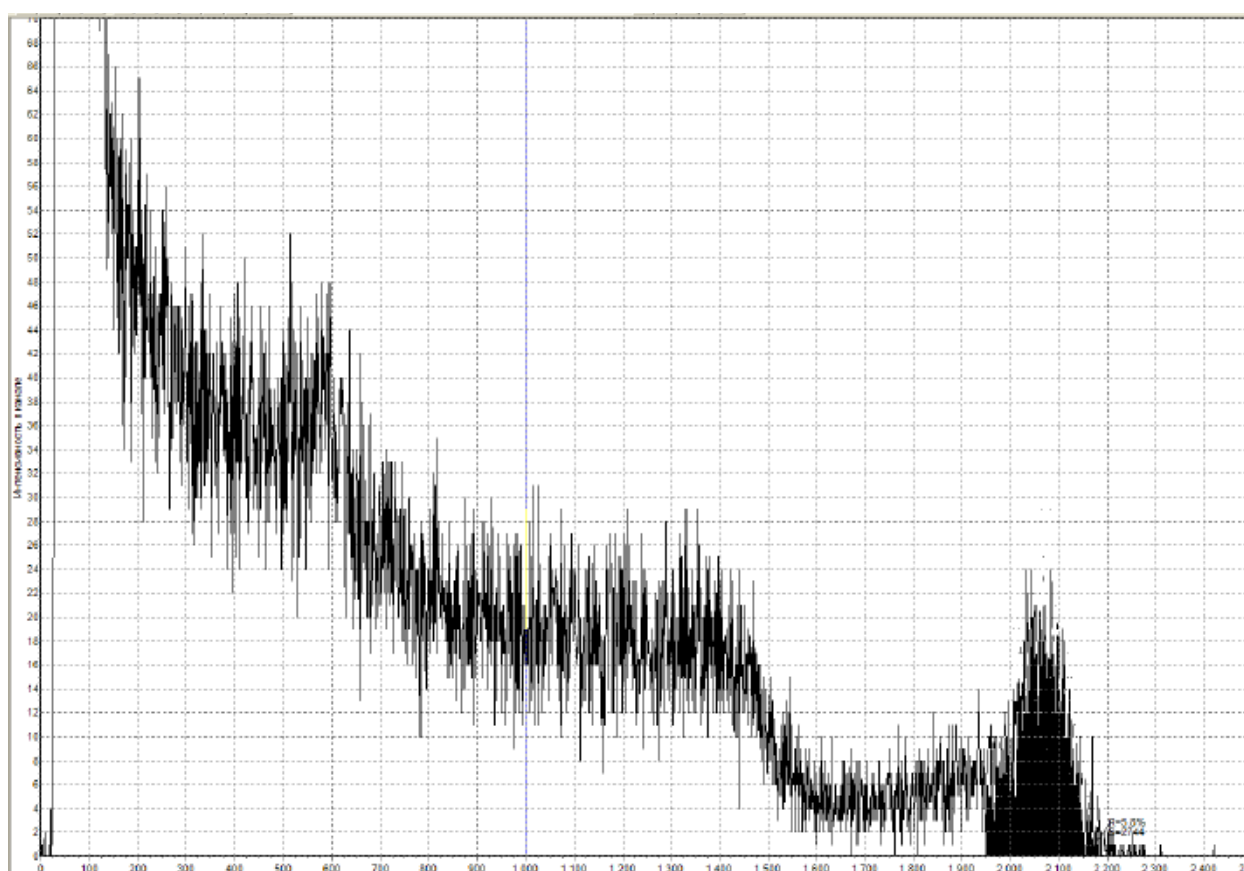


Рис 1.21. Типовий спектр гамма-випромінювання ізотопу ^{137}Cs , який вимірювався за допомогою CdZnTe детектора. По осі абсцис відкладено номер каналу аналізатора радіаційних спектрів; по осі ординат – кількість імпульсів в каналі.

РОЗДІЛ 2. НЕОДНОРІДНІСТЬ СКЛАДУ, ДЕФЕКТИ СТРУКТУРИ Й ЗАЛИШКОВІ НАПРУЖЕННЯ: ВПЛИВ НА ДІЕЛЕКТРИЧНІ ТА АКУСТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ КРИСТАЛІВ

2.1. Вплив мікро- та макронеоднорідностей складу на діелектричні властивості кристалів CdZnTe

Загальновідомо, що хімічний склад суттєво впливає на фізичні властивості кристалів. Причому у випадку напівпровідникових твердих розчинів важливу роль відіграють неоднорідності складу різної природи, включаючи ті, що виникли при рості кристала. У цьому розділі наведені результати дослідження неоднорідностей складу кристалів CdZnTe на мікро- та макрорівнях в осьовому і радіальному напрямках кристала. Інтерес до таких неоднорідностей викликаний їх тісним зв'язком зі збідненням розплаву цинком через перевищення одиниці коефіцієнтом сегрегації для цього компонента, але збагаченням залишковими домішками, для яких цей коефіцієнт, як правило, менший за одиницю. Досліджено вплив неоднорідностей складу на діелектричні властивості кристалів в низькочастотній області.

2.1.1. Вейвлет-аналіз мікронеоднорідностей складу кристалів

У чисельних роботах показано, що неоднорідність складу твердих розчинів напівпровідників визначається не тільки статистичним розподілом атомів по вузлах кристалічної ґратки, але також умовами їх росту. В останні десятиліття різко зріс інтерес до вивчення впливу умов росту на мікронеоднорідність складу напівпровідникових кристалів. Це пов'язано з можливістю спонтанної модуляції (див. напр. [17, 18]) або, іншими словами, надструктурного упорядкування [19] їх складу. Досліджені в зазначених та інших роботах тверді розчини не тільки відрізняються один від одного складом, але й являють собою тонкі шари товщиною кілька мікрон. Особлива роль поверхні полегшує

самовпорядкування складу таких шарів в порівнянні з об'ємними твердими розчинами з тим же вмістом компонентів [20]. В роботі [21] вперше повідомлялося про спостереження періодичної зміни складу об'ємних кристалів CdZnTe, вирощених з розплаву. Тому становить інтерес більш детально дослідити цю особливість кристалів. Переважна більшість досліджень просторового розподілу їх складу тісно пов'язані з досягненням важливих фізичних властивостей для використання в неохолоджуваніх детекторах гамма-випромінювання. Також тверді розчини CdZnTe застосовуються для створення приладів оптоелектроніки [22], в яких служать підкладками для шарів $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$. Так, в роботі [23] розподіл складу в кристалах CdZnTe досліджено в зв'язку з однорідністю оптичних і електричних властивостей. В роботі ж [24] вивчалася кореляція вмісту Zn з коефіцієнтом електроопору кристалів, легованих Se.

Усі досліджені кристали було вирощено з розплаву методом Бріджмена під високим тиском аргону. З кристалічних злитків вирізали пластини, орієнтовані своєю площиною паралельно осі росту кристала. Одну з таких пластин після механічної шліфовки її поверхні показано на рис. 2.1. Цифрами I, II і III позначені положення лінійних ділянок, уздовж яких вимірювався склад кристалів енергодисперсійним методом за допомогою електронного мікроскопа РЕМ-106. Ділянки були орієнтовані паралельно осі кристала (вісь Z на вставці рис. 2.1). Їх довжина складала 50 мкм. Вимірювання виконували з кроком 1 мкм, рівним діаметру плями від електронного пучка на поверхні пластини. У дослідженнях мікронеоднорідності складу кристалів CdZnTe основна увага приділена зміні мольної частки Zn (тобто x) уздовж лінійних ділянок, оскільки ця величина визначає ширину забороненої зони кристала [25]. Відносна похибка вимірювань залежить від вмісту компонентів твердого розчину і в разі Zn становить 20%. Грані кристалічних зразків орієнтували перпендикулярно осям X , Y і Z (див. вставку рис. 2.1). Вимірювалися дійсна ε' і уявна ε'' частини комплексної діелектричної проникності кристалів конденсаторним методом.

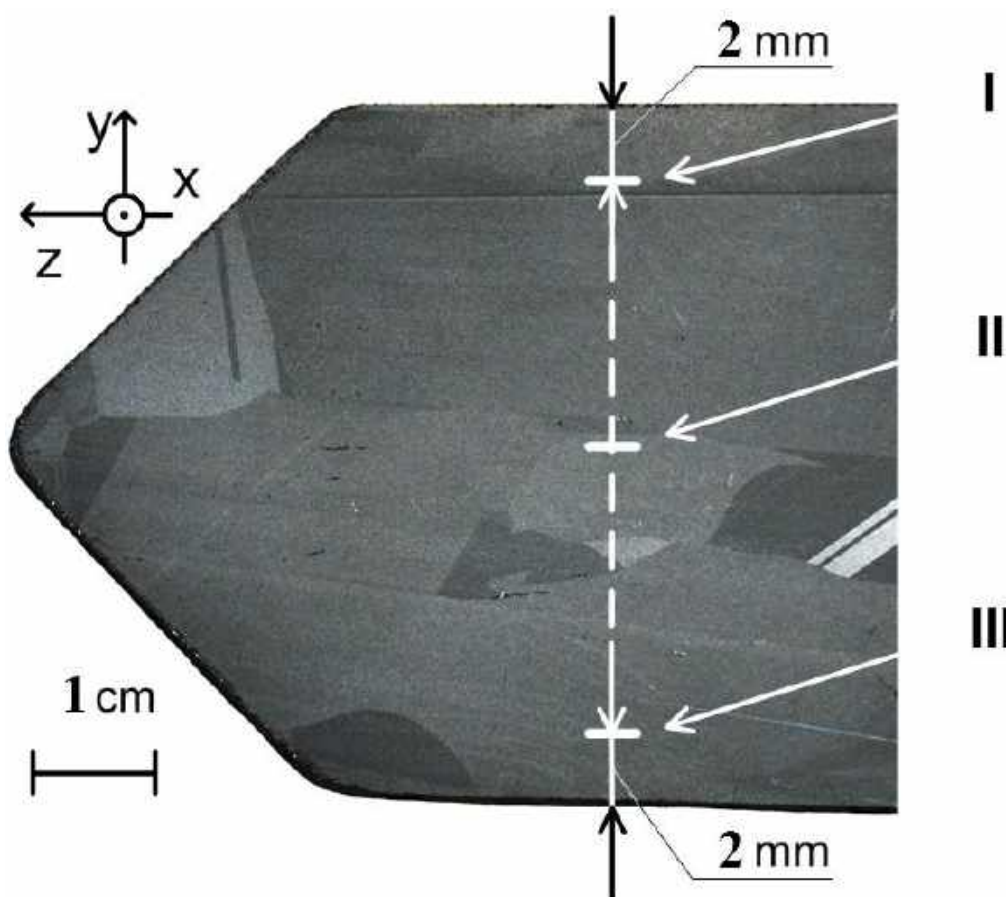


Рис. 2.1. Зображення пластини CdZnTe у відбитому світлі.

На рис. 2.2а показано експериментальну залежність мольної частки Zn $x(\ell)$ для ділянки I (див. рис. 21), а на рис. 2.2b – та ж залежність, але після вейвлет-аналізу. Як відомо [26, 27], такий аналіз дозволяє вирішувати широке коло завдань статистичної обробки експериментальних даних, включаючи завдання фізики твердого тіла (див. напр. [28]). В нашому дослідженні вейвлет-аналіз застосовувався для фільтрації зазначеної залежності, тобто $x(\ell)$, уподібненої до «сигналу складу». Переслідуювана при цьому мета полягала не тільки у виявленні періодичності такого сигналу, але також у встановленні його інших особливостей. Враховувалося, що досліджувані дані характеризують нестационарний процес, статистичні властивості якого невідомі. Тому була застосована процедура фільтрації, яка забезпечує видалення із залежності $x(\ell)$, як швидких (флуктуацій), так і повільної (тренда) компонент. Потрібно зауважити, що ці компоненти можуть містити корисну інформацію, проте для її

отримання зазначену залежність складу необхідно виміряти при інших величинах d .

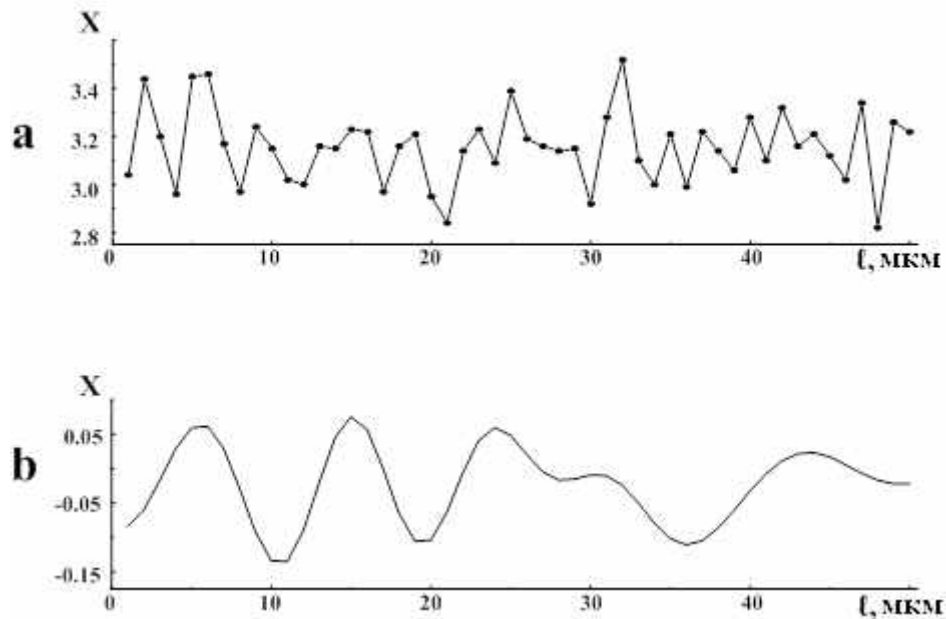


Рис. 2.2. Вихідна координатна залежність мольної частки Zn $x(\ell)$ у кристалах CdZnTe (a) і результат її вейвлет-аналізу (b).

Вейвлет-аналіз виконувався за допомогою пакета прикладних програм MatLab [29]. При цьому для вихідної координатної залежності x , представлені у вигляді ряду $x_n = x(nd)$, $n=0,1 \dots N-1$, ($N=50$) здійснювалося пряме дискретне вейвлет-перетворення:

$$W(k_i, \ell_j) = a_i^{-1/2} \sum_{n=0}^{N-1} x_n \psi^* \left(\frac{nd - \ell_j}{a_i} \right), \quad (2.1)$$

в якому $W(k_i, \ell_j)$ – значення вейвлет-коефіцієнту для хвильового числа $k_i = \lambda_i^{-1}$ (λ_i – просторовий період) і координати ℓ_j , ψ – базисна функція вейвлет-перетворення, символ * відповідає комплексному зв'язку чисел, a_i – параметр, що визначається масштабом спостереження досліджуваної залежності у k -просторі, але безпосередньо не пов'язаний з k_i . Слід зауважити, що вибір зазначеної функції становить одну з головних труднощів вейвлет-фільтрації

сигналу, характеристики якого недостатньо відомі. Адже їх знання дозволило б оптимізувати вибір базисної функції ψ , застосовуючи той чи інший критерій. Однак в наших дослідженнях, як зазначалося вище, було лише відомо, що «сигнал складу» $x(\ell)$ кристалів CdZnTe має властивість періодичності. Початковий вибір функції ψ , визначався наявністю в даному сигналі різких сплесків (див. рис. 2.2а). Тому використовували вейвлет-функції Добеші і Symlet (обидві четвертого ступеню). Подальший аналіз базувався на досягненні мінімуму квадратичної функції втрат отриманого після зворотного вейвлет-перетворення «сигналу складу» по відношенню до сигналу вихідного. Встановлено, що в переважній більшості випадків найменші значення цієї функції забезпечує саме вейвлет Symlet. Тому далі наведено лише результати, отримані за його допомогою.

Спочатку обчислювальної процедури вектор вихідних даних множився на квадратичну матрицю вейвлет-перетворення. Одержані в результаті вейвлет-коефіцієнти поділялися на апроксимуючі $app(K, j)$ і деталізуючі $det(K, j)$ складові, кількість яких була вдвічі меншою, ніж у вихідному векторі даних. Індеси K і j визначають масштаб вагової функції перетворення та її положення на осі довжин відповідно. При розділенні вейвлет-коефіцієнтів застосовувалася функція «dwt» середовища MatLab, що реалізує запропонований Маллатом алгоритм дискретного вейвлет-перетворення [30]. Зазначені операції множення вектора даних і розділення складових виконувалися багаторазово до досягнення максимального рівня розкладання m «сигналу складу». В результаті одержали набір вейвлет-коефіцієнтів, які застосовувалися для зворотного вейвлет-перетворення з додатковою їх ваговою обробкою:

$$x(\ell) = \sum_{j=0}^{N-1} \alpha(K) app(K, j) \varphi_K(\ell) + \sum_{K=0}^m \sum_{j=1}^{N-1} \beta(K) det(K, j) \psi_{K,j}(\ell), \quad (2.2)$$

де $\psi_{K,j}(\ell)$ – базисна функція, позначена в формулі 2.1 ψ , а $\varphi_K(\ell)$ – скейлінг-функція, що їй відповідає, $\alpha(K)$ і $\beta(K)$ – вагові коефіцієнти для відповідного рівня розкладання K . Одержану в результаті описаного перетворення

залежність $x(\ell)$ для однієї з ділянок поверхні досліджених пластин, як зазначалося вище, показано на рис. 2.2b.

Висловлене вище припущення про наявність в досліджуваній залежності $x(\ell)$ періодичних складових і можливості їх виділення за допомогою вейвлет-фільтрації підтверджують дані, наведені на рис. 2.3.

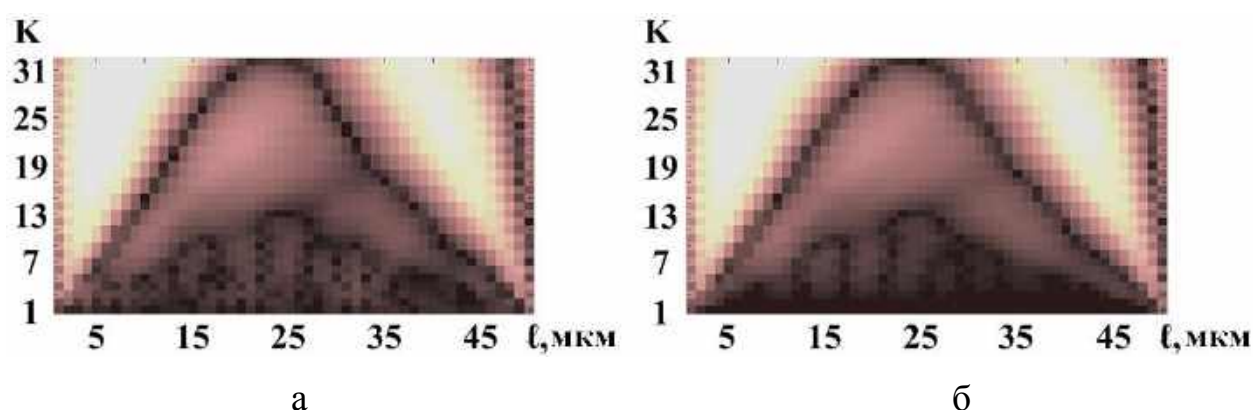


Рис. 2.3. Вейвлет-спектрограми залежності $x(\ell)$ для однієї з ділянок поверхні зразка (а) – до, (б) – після вейвлет-фільтрації.

Цей малюнок містить дві вейвлет-спектрограми [26], кожна із яких являє собою залежність коефіцієнта $W(k_i, \ell_j)$ від величини ℓ і рівня розкладання K . Спектрограми отримано для початкової та підданої вейвлет-фільтрації залежності $x(\ell)$ для ділянки, позначеної цифрою I на рис. 2.1. Темні області спектрограм відповідають позитивним, а світлі – негативним значенням $W(k_i, \ell_j)$. Відтінками сірого кольору виділено інтервали значень цього коефіцієнта. Порівнюючи частини рисунка одна з іншою, можна бачити, що в результаті фільтрації стала більш однорідною область, для якої $K = 1-7$. Ця область відповідає флюктуючим змінам «сигналу складу». Разом з тим, частина спектрограми, що залишилася, не зазнала жодних змін. Важливо, що в цій частині в окремих напрямках чергуються світлі й темні ділянки, що свідчить про періодичні зміни складу твердого розчину CdZnTe.

Для виявлення в залежностях $x(\ell)$ для різних ділянок після фільтрації періодичних складових залежності ці залежності піддали швидкому перетворенню Фур'є (FFT). Результати такого перетворення для трьох ділянок однієї з пластин (див. рис. 2.1) наведені на рис. 2.4. Видно, що кожна з ділянок характеризується своїм розподілом складу (тобто x) в k -просторі. Причому в таких розподілах є 2-3 домінуючих максимуми («гармонік складу»).

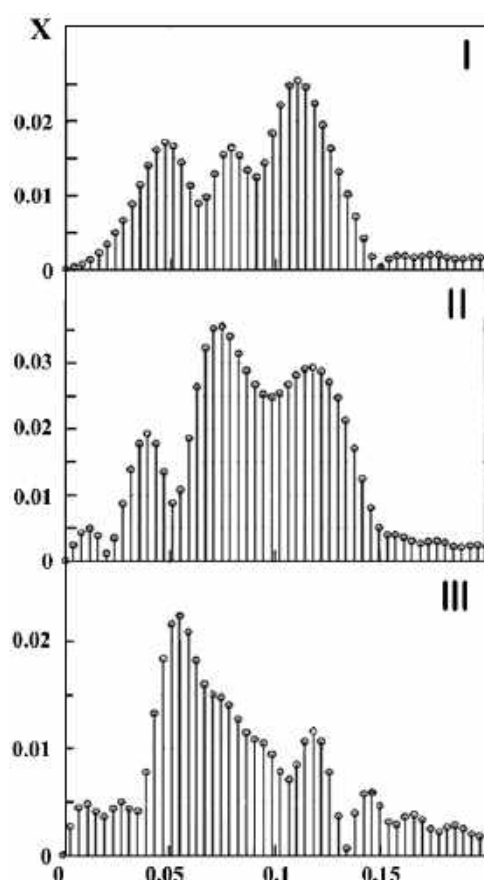


Рис. 2.4. Результат швидкого перетворення Фур'є залежності $x(\ell)$ для досліджених лінійних ділянок пластини.

Принципове значення має та обставина, що амплітуда зазначених гармонік порівняно невелика, враховуючи зазначену вище похибку вимірювання вмісту Zn. У зв'язку з цим виникає питання про те, чи реальні виявлені періодичні зміни складу через їхню малість. На користь позитивної відповіді на це питання свідчать, на наш погляд, не лише описані особливості вейвлет-спектрограми

(див. рис. 2.3), але також спостереження «гармонік складу» на ряді ділянок різних зразків, орієнтованих своєю поверхнею вздовж напрямку росту. Зауважимо в зв'язку з цим, що аналіз викладеним вище способом вмісту інших компонентів твердого розчину (атомів Cd і Te) також виявив наявність гармонійних складових у змінах цих величин. Причому найбільші амплітуди таких гармонік для атомів Cd і Te, як правило, були в 2-3 рази більше, ніж для атомів Zn.

З числа можливих причин виявленого самовпорядкування складу кристалів CdZnTe, очевидно, повинні бути виключені ті, що характерні для тонких шарів і тісно пов'язані з їхньою поверхнею [20]. Крім того, мало ймовірно, що в зазначеному самовпорядкуванні ключову роль грають механічні напруги, що виникли внаслідок неоднорідності складу, оскільки різниця сталих кристалічної ґратки кристалів ZnTe і CdTe становить близько 6% [31]. Ще одна причина – спінодальний розпад твердого розчину – теж повинна бути виключена, бо, згідно з [32], критична температура такого розпаду для кристалів $Cd_{1-x}Zn_xTe$ з $x < 0.3$ значно нижче 300 К. Беручи все це до уваги, припускаємо, що найбільш вірогідною причиною самовпорядкування складу досліджених кристалів є автоколивальні (автохвильові) процеси при їх рості. Подібні процеси спостерігали при вирощуванні кристалів різного складу в тих чи інших умовах. Тому не дивно, що були запропоновані різні механізми автоколивань поблизу поверхні зростаючого кристала. Наприклад, в роботі [33] показано, що коливання швидкості кристалізації і відповідно складу бінарного розплаву можуть зумовлюватися особливостями дифузії домішки до зростаючого кристалу. Хоча дифузія неконтрольованих домішок може впливати на зростання досліджених кристалів CdZnTe, автоколивальні процеси при кристалізації, вочевидь, все ж мають іншу природу. Маються на увазі нестационарні конвекційні потоки в розплаві, основними умовами виникнення яких є неоднорідне температурне поле і великі розміри зростаючого кристала [34]. З цим припущенням узгоджуються не лише значні розміри досліджених нами кристалів (див. рис. 2.1), але й спостереження на них декількох «гармонік

складу» (див. рис. 2.2с), бо в зазначеній роботі встановлено, що в режимі нестационарної конвекції енергетичний спектр флуктуацій температури має дискретний характер. Звісно ж є природною відмінність конвекційних потоків поблизу різних ділянок кристала, чим можуть пояснюватися особливості залежностей в k -просторі для різних областей кристала. Безумовно, дослідження конвекційних потоків в конкретних теплових умовах вирощування кристалів CdZnTe у зв'язку з особливостями їх складу становить окрему задачу.

З висловленим припущенням про особливості росту кристалів узгоджується спостереження анізотропії їх діелектричних властивостей. Цю особливість властивостей ілюструє рис. 2.5. На ньому наведено типові

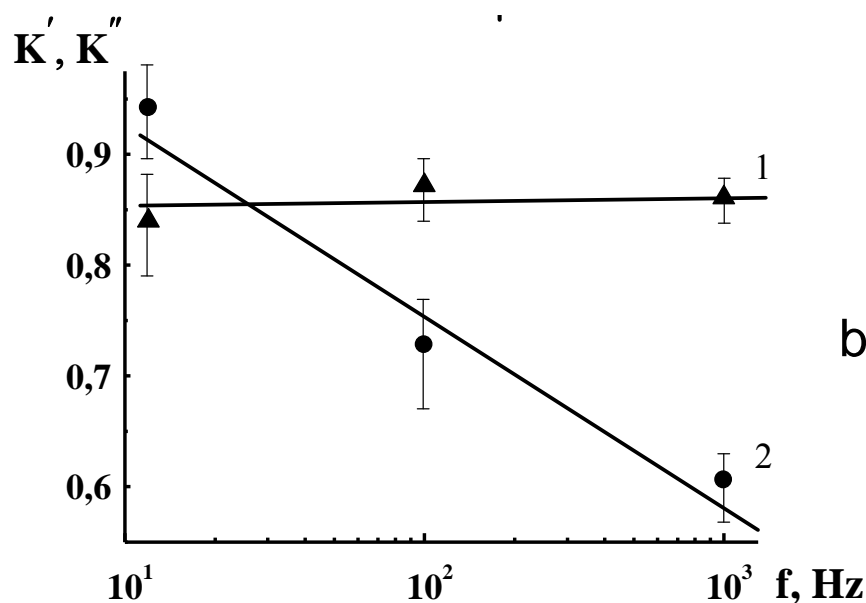


Рис. 2.5. Частотні залежності коефіцієнтів анізотропії дійсної (1) і уявної (2) частин комплексної діелектричної проникності, усереднених по виготовленим з неї зразкам.

залежності коефіцієнтів анізотропії $K' = \frac{\varepsilon'_y}{\varepsilon'_z}$ і $K'' = \frac{\varepsilon''_y}{\varepsilon''_z}$ для відношень дійсної та уявної частин ε^* , виміряних в зазначеному нижнім індексом напрямку (див. рис. 2.1а). Значення коефіцієнтів усереднено по всім зразкам однієї й тієї ж пластини для виключення можливого впливу на результати вимірювань

двовірних дефектів структури, які мають випадкову орієнтацію і чітко спостерігаються на шліфованій поверхні пластини. Зауважимо, що такі дефекти характерні для вирощених з розплаву кристалів $A^{II}B^{VI}$ кубічної модифікації [35]. Як видно з рис. 2.5, для електричної поляризації досліджених кристалів в низькочастотній області фізично виділений є саме напрямок їхнього росту.

Таким чином, вейвлет-аналіз одержаних нами даних дозволив виявити просторове впорядкування складу кристалів CdZnTe, що помітно впливає на їхні електричні властивості. Дослідження такої особливості складу важливо як для більш повного вивчення його зв'язку з електричними й іншими фізичними властивостями кристалів, так і для вдосконалення технології їх вирощування.

2.1.2. Макронеоднорідність складу і зміна електричних властивостей в осьовому напрямку кристала

Раніше вже зазначалося, що дослідження змін електричних властивостей в напрямку росту кристалів CdZnTe становить особливий інтерес у зв'язку зі зміною складу розплаву [36], відмінністю коефіцієнтів сегрегації фонових домішок [25] та іншими причинами. Неоднорідності складу можуть чинити вплив на поляризації під дією електричного поля з широким розкидом часу релаксації. З огляду на це, становить інтерес дослідити закономірності зміни електричних властивостей кристалів CdZnTe в низькочастотній області в напрямку росту кристалу. Результати такого дослідження наведені в цьому підрозділі. Проведено вимірювання на фіксованій частоті як значень частин комплексної діелектричної проникності, так і температурних залежностей цих величин для зразків, що розрізняються своїм положенням щодо осі росту.

Кристалічні зразки виготовили з центральної області кристала CdZnTe в формі прямокутного паралелепіпеда $8 \times 6 \times 6$ мм таким чином, щоб їхні грані були паралельні або перпендикулярні напрямку росту кристалу.

Отримані залежності ε' і ε'' від просторової координати, природно, містять не тільки закономірну, але також і випадкову складові. Для виділення першої з даних дослідження застосовувався вейвлет-аналіз, як це описано в п. 2.1.1. При цьому двомірні масиви значень зазначених величин, тобто $\varepsilon'(r_i, Z_j)$ і $\varepsilon''(r_i, Z_j)$ (r_i – координата зразка в радіальному напрямку, Z_j – в осьовому), перетворювали в одномірні $\varepsilon'(\ell_k)$, $\varepsilon''(\ell_k)$, продовживши ряд значень з фіксованим Z_j наступним (у порядку зростання j) рядом.

На рис. 2.6а показана експериментальна залежність дійсної частини ε^* від просторової координати ℓ_k , тобто $\varepsilon'(\ell_k)$, одержана описаним вище перетворенням двомірного масиву даних в одномірний. Зазначені вище сплески цієї залежності відповідають областям біля краю кристалічного злитка. На тому ж рисунку (частина б) наведено залежність закономірної частини тієї ж величини ε'_{tr} (trend) від ℓ_k , отриману в результаті вейвлет-фільтрації експериментальних даних. Використання вейвлет-аналізу дозволяє отримати ізолінії для дійсної та уявної частин комплексної діелектричної проникності. Для кристалів CdZnTe це було зроблено вперше. На рис. 2.7 представлено двовимірний розподіл ε'_{tr} із зазначенням ліній однакового значення цієї величини. Експериментальні та отримані в шляхом фільтрації аналогічні залежності для ε''_{tr} якісно подібні наведеним.

На рис. 2.8 показано температурні залежності ε' та ε'' , які є типовими для зразків з початкової та кінцевої частин кристала. Видно, що ці обидві 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. 2.9).

Наявність закономірної складової змін ε' в напрямку росту кристалів CdZnTe, на нашу думку, є природною, оскільки переміщенню в цьому напрямку відповідає зміна хімічного й дефектно-домішкового складу кристала.

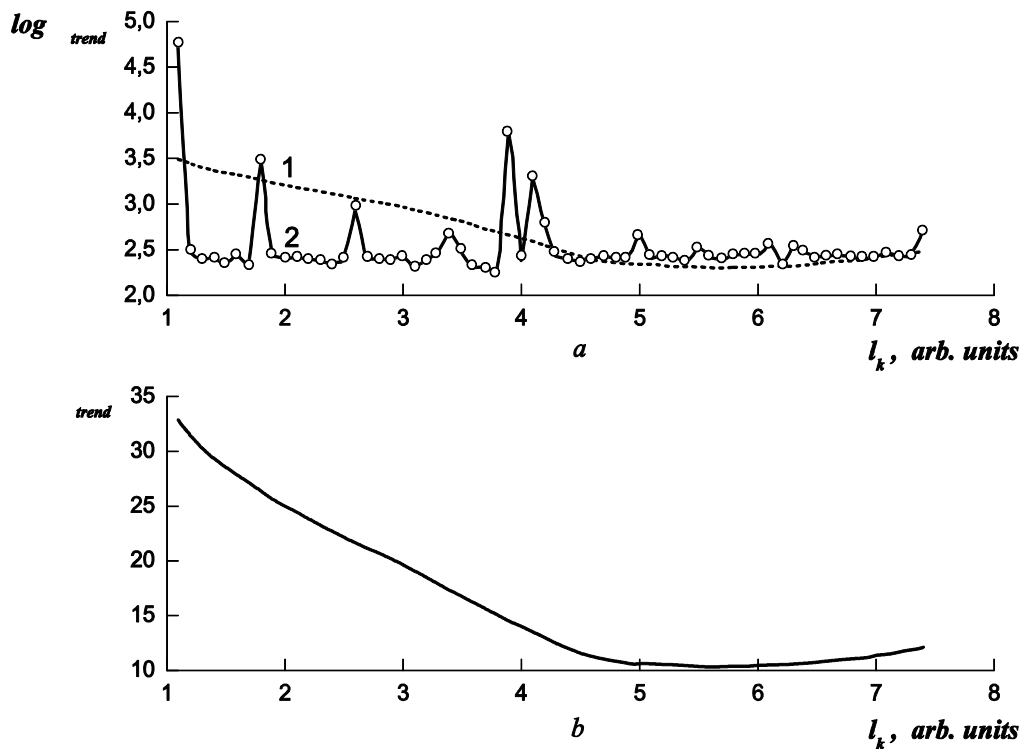


Рис. 2.6. Залежності від просторової координати дійсної частини діелектричної проникності і її закономірної складової (а); б – та ж залежність для закономірної складової в лінійному масштабі.

При цьому ключову роль відіграють сегрегація Zn й утворення вакансій кадмію V_{Cd} у вигляді окремих дефектів або складових асоціатів [37]. 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 окремого дослідження. Зупиняючись на зміні ε'_{ir} в межах дослідженої частини кристала, важливо відзначити, що коефіцієнт сегрегації Zn перевищує одиницю [38]. Тому при зростанні з розплаву шари твердого розчину CdZnTe все більше збіднюються

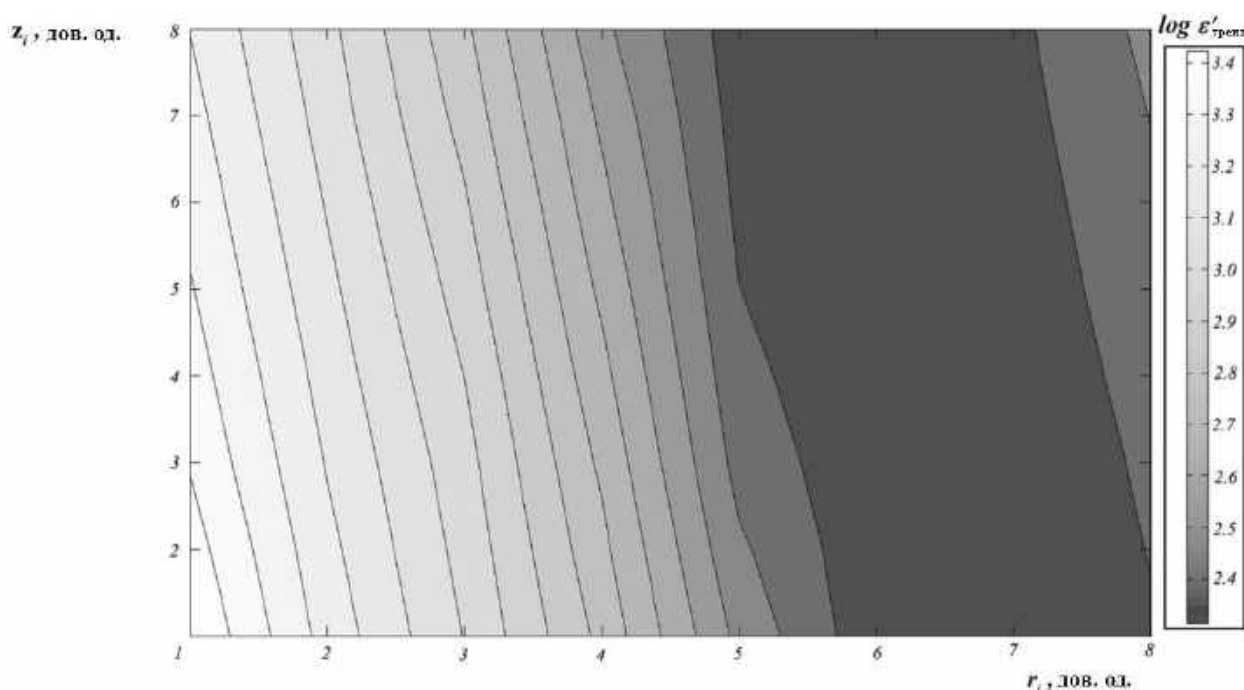
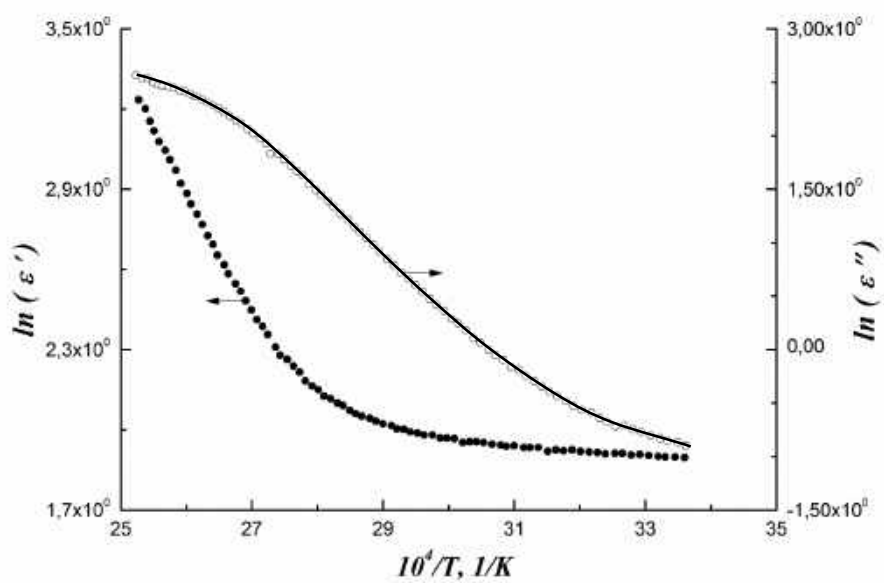


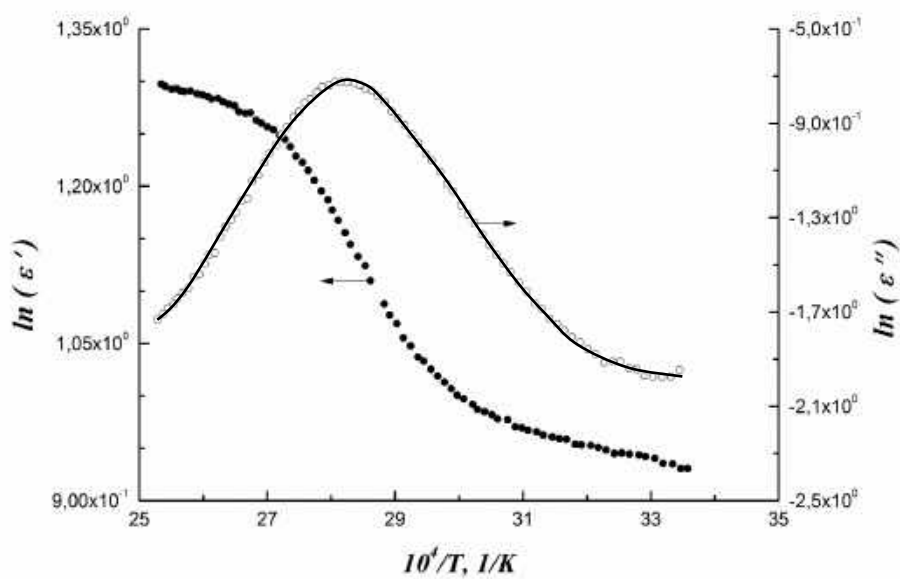
Рис. 2.7. Двомірний розподіл десяткового логарифма закономірної складової дійсної частини діелектричної проникності в кристалі CdZnTe.

цим компонентом. Враховуючи припущення щодо визначального впливу складу на діелектричні властивості цих кристалів, слід було б очікувати збільшення ε'_{ir} при переході до кінцевої частини кристала, бо значення цієї величини у ZnTe менше, ніж у CdTe (10,1 [39] і 11,0 [40], відповідно). Однак з цим припущенням не узгоджується характер зміни ε'_{ir} в більшій частині дослідженої області кристала (див. рис. 2.6). 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'_{ir} в межах дослідженої області (див. рис.2.7) є нахил ізоліній даної величини під відмінним від $\frac{\pi}{2}$ кутом щодо осі кристала (осі Z). Такий нахил ізоліній ε'_{ir} , скоріше за все, визначається орієнтацією фронту кристалізації відносно напрямку сили тяжіння і відповідно



а



б

Рис. 2.8. Температурні залежності дійсної та уявної частин діелектричної проникності, типові для зразків з початкової (а) і кінцевої (б) частин кристала.

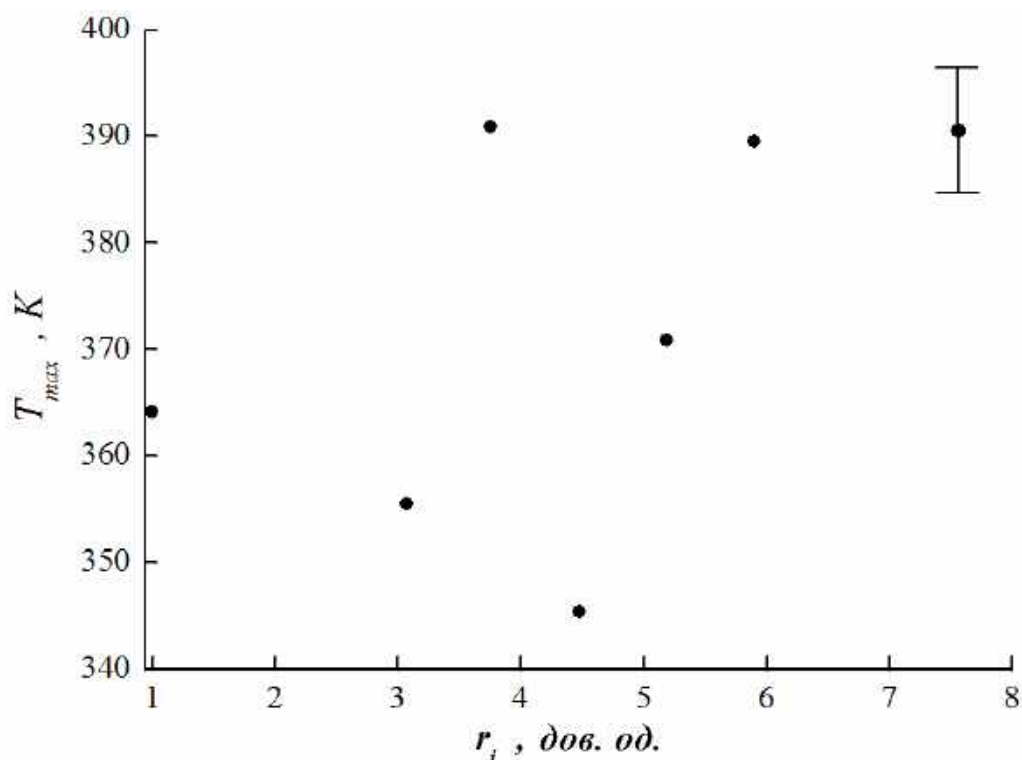


Рис. 2.9. Залежність температури максимуму уявної частини діелектричної проникності від положення зразка щодо початку кристалічного злитка.

зростання (осі Z). Справді, в кристалах $CdZnTe$ форма фронту кристалізації визначає не тільки форму поверхні постійного складу [41], але й форму домішкових смуг [42] у вирощених з розплаву кристалах. Основною причиною нахилу фронту кристалізації по відношенню до поверхні розплаву є порушення симетрії теплового поля в області кристалізації [42].

Добре відомо, що зростання кристалів з розплаву відбувається в теплових умовах, які безупинно змінюються. Внаслідок цього, а також відмінності від одиниці коефіцієнта сегрегації не тільки Zn , але й більшості залишкових домішок [25] 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. 2.8).

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. 2.9).

Про спостереження на кристалах CdZnTe максимуму залежності $\varepsilon''(T)$ в області найбільш швидкого збільшення ε' повідомлялося в роботі [42]. 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 [43]

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

(2.3)

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. 2.10). Хоча такі утворення можна бачити в різних областях кристала, для кінцевої частини характерні крупніші включення, що сформували ниткоподібні структури. Такі структури можуть виникати в твердих розчинах різного складу. Так, в роботі [44] повідомлялося про спостереження «систем упорядкованих ниток» в кристалах $(Pb_{0,78}Sn_{0,22})_{1-x}In_xTe$.

Як показали додаткові дослідження, зазначені включення сильно збагачені (до 100 ат.%) Те. Зауважимо в зв'язку з цим, що наявність включень Те характерна для кристалів CdZnTe [45] і близьких до них за властивостями CdTe [46, 47]. У процесі росту кристалу відбувається збіднення розплаву атомами Cd [48] і Zn [25]. Внаслідок цього, вочевидь, виникають все більш сприятливі умови для утворення таких включень. Тому зразки з кінцевої частини кристала відрізняються більшою концентрацією і 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 $\text{Cd}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{Te}$ [49]. Це, на наш погляд, підтверджує наведене припущення про ключову роль збіднення розплаву атомами Cd для виникнення включень. В разі кристалів $\text{Cd}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{Te}$ характерний розмір включень зростає зі зміщенням до кінцевої частини кристала, проте утвореними ними структури спостерігаються тільки в області двомірних дефектів типу двійників.

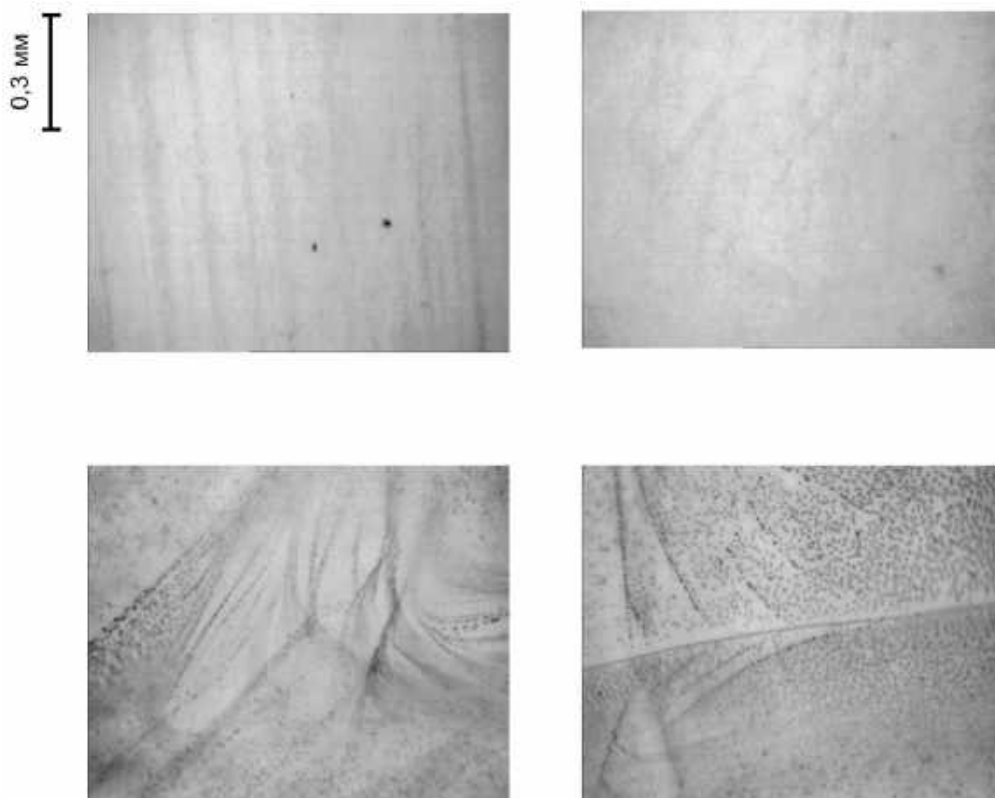


Рис. 2.10. Типові зображення початкової (вгорі) і кінцевої (внизу) частин кристала CdZnTe у проходячому ІЧ випромінюванні.

Використання системи з нерухомого плоского і рухомого циліндричного електродів для вимірювання ε^* , описаної в розділі 1, дозволяє додатково виявити впорядковані ланцюжкові структури в кристалах $\text{Cd}_{0,9}\text{Zn}_{0,1}\text{Te}$. Зауважимо в зв'язку з цим, що питома електропровідність включень суттєво перевищує ту ж величину для матриці кристала через значно меншу ширину забороненої зони – 0,80 eV у Te [50] і 1,57eV у $\text{Cd}_{0,9}\text{Zn}_{0,1}\text{Te}$ [51]. Тому утворені включеннями ланцюжки можуть виконувати роль ефективних 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 плоским електродом. При коченні по зразку циліндричного електроду послідовно виникає електричний контакт електроду з різними ланцюжками даного типу. Внаслідок цього спостерігаються різкі зміни вимірюваних ефективних значень діелектричної проникності в залежності від переміщення осі циліндричного електроду (див. рис. 2.11).

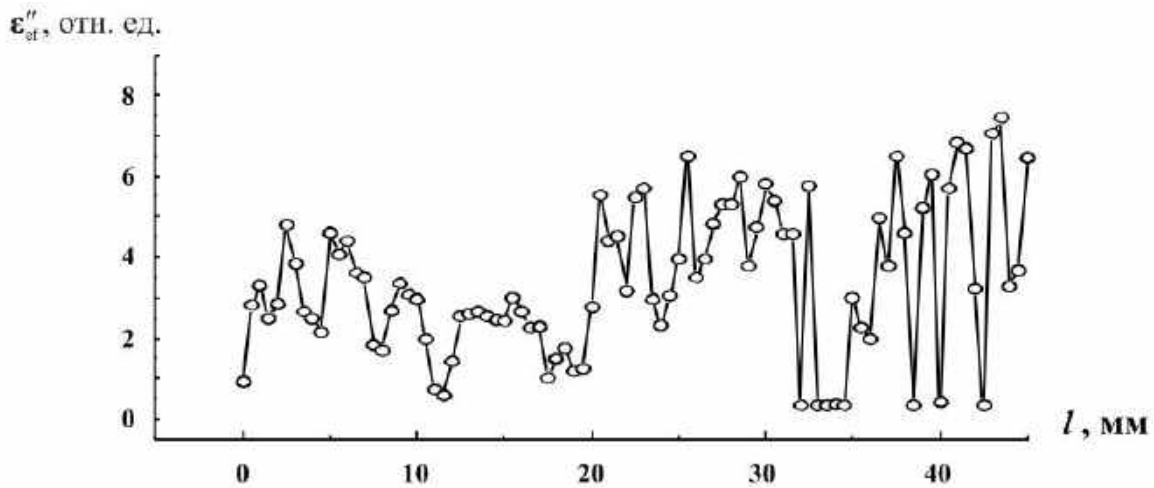


Рис. 2.11. Радіальний розподіл ефективного значення уявної частини діелектричної проникності, характерне для зразків з кінцевої частини кристала.

2.1.3. 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 і залишкових домішок. Разом з тим існує дифузія компонентів твердого розчину, а також сегрегація домішок в радіальному напрямку кристалу [52, 53]. 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 дослідити також можливий зв'язок комплексної діелектричної проникності з енергетичною роздільною здатністю детекторів випромінювання, виготовлених на основі тих же кристалів. Про ці питання і піде далі мова.

2.1.3.1. Макронеоднородності складу й 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 і 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 описану в попередньому розділі вимірювальну комірку з рухомим електродом у формі циліндра. Слід зауважити, що внаслідок наявності в об'ємі зразка включень іншої фази (про що йтиметься далі) виміряні значення

обох частин ε^* є ефективними. Тому в подальшому тексті позначення цих величин забезпечені нижнім індексом «ef». Для встановлення закономірних складових змін $x_{Zn}(\ell)$, $x_{Cd}(\ell)$ 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 вихідна лінійна залежність вмісту обраного 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. 2.12а) є наявність ознак осьової симетрії. Причому положення відповідної осі близько до положення осі самого кристала. Та ж особливість характерна і для залежності $x_{Cd}(\ell)$ зразків з тих же частин кристалів (див. рис. 2.12б). При порівнянні цих залежностей видно, що зміни вмісту Zn і Cd відбуваються таким чином, що максимуму однієї залежності відповідає мінімум іншої і навпаки. Ця закономірність в макроскопічній зміні складу може пояснюватися поєднанням при зростанні кристалів декількох факторів: зменшенням вмісту цинку по мірі росту кристалу, збереженням в межах окремого зразка відношення концентрацій аніонів та катіонів $(x_{Zn} + x_{Cd})/x_{Te}$ і 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 плоскістю перетину ізоконцентрат Zn, форма яких збігається з формою фронту кристалізації [41].

Переміщуючись уздовж даної площини в бік опуклості розплаву в зростаючий кристал (напрямок 1 на рис. 2.13), 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 і опуклі в розплав ділянки фронту кристалізації.

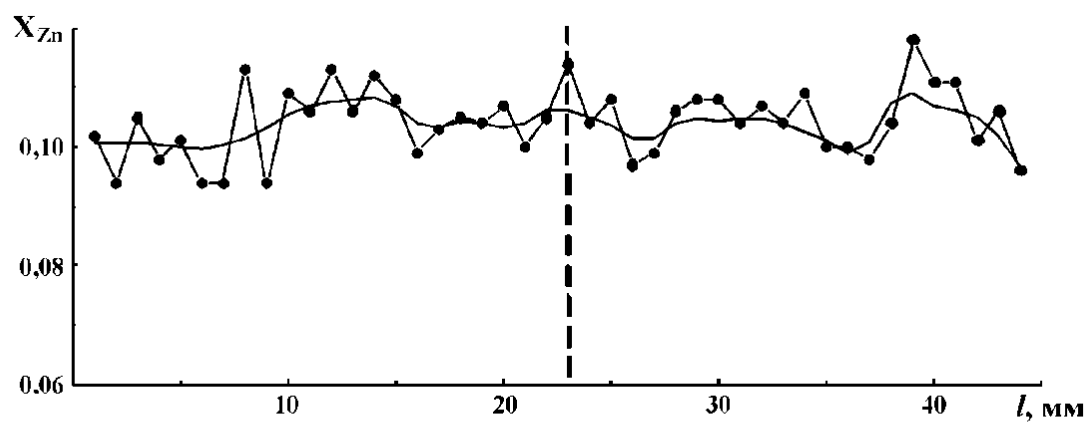
Відмінною рисою залежності $x_{Zn}(\ell)$ для зразків з кінцевої частини кристалів є те, що властивість осьової симетрії в ній практично відсутня. Ця особливість складу, вочевидь, визначається згадуваним раніше збідненням кристала атомами Cd і Zn в процесі росту.

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 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.

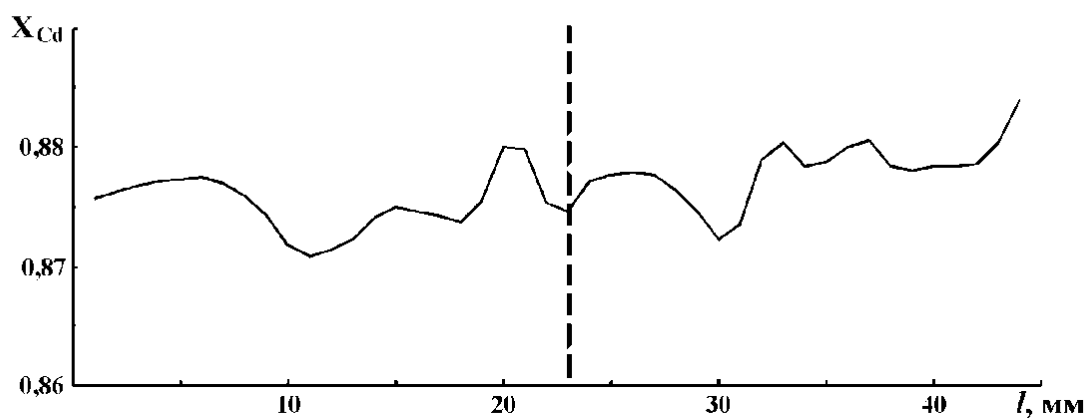
Порівняльний аналіз зазначених залежностей ґрунтувався на визначенні їхньої взаємної кореляції як міри їхнього взаємозв'язку [56]

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

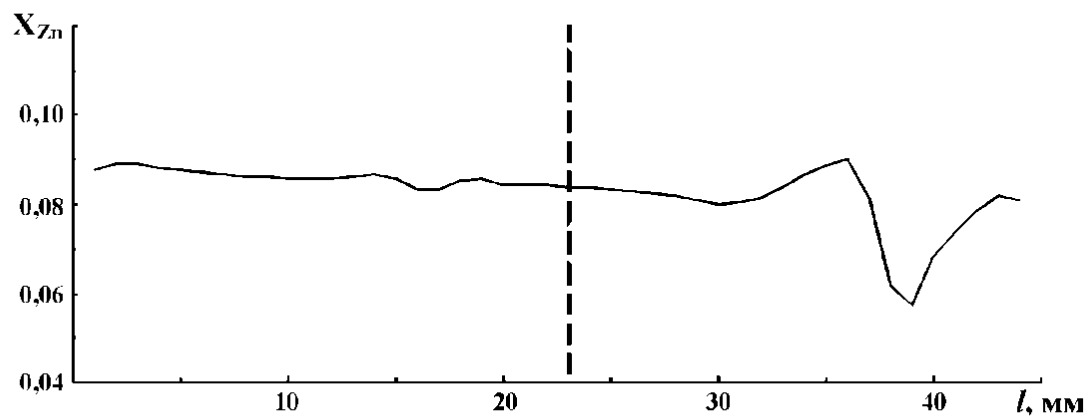
де $L = Nd$, $R(\delta) = \frac{1}{L} \int_0^L x(\ell)y(\ell-\delta)d\ell$, $x(\ell)$ – координатна залежність вмісту одного з компонентів складу, тобто $x_{Zn}(\ell)$, $x_{Cd}(\ell)$ чи $x_{Te}(\ell)$, а $y(\ell)$ – така же залежність для ε'_{ef} чи ε''_{ef} . Отримані дані наведено в таблиці 2.1.



a



б



в

Рис. 2.12. 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.

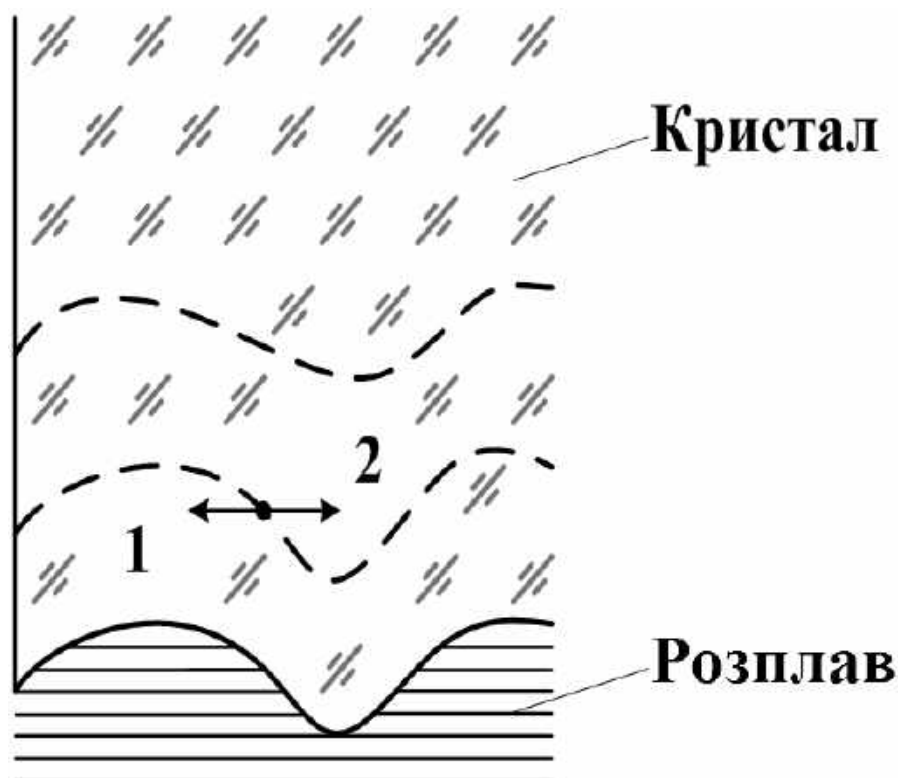


Рис. 2.13. Схематичне зображення частини зростаючого кристала.
Пунктирними лініями вказано ізоконцентрати Zn.

Таблиця 2.1

Інтервал взаємної кореляції (відн. од.) вмісту компонентів складу і 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

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 інших компонентів твердого розчину.

Виявлений зв'язок крупномасштабної неоднорідності складу з локальними значеннями обох частин ε_{ef}^* може пояснюватися кількома причинами, які не суперечать одна одній. Так, відомо [55], що вакансії Cd породжують електрично активні точкові дефекти в кристалах CdZnTe. Можливо, 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 ними 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 [56], або через стрибки носіїв між станами, розташованими поблизу рівня Фермі [57]. Причому через неоднорідне розподілення по об'єму x_{Zn} і, відповідно, зміни 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 зробити висновок, що вирощеним з розплаву кристалів 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.

2.1.3.2. 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 однаковий склад. З огляду на сегрегацію Zn при кристалізації з розплаву [див. напр. 54, 58] цим вимогам найбільше задовольняють зразки, розташовані на однаковій відстані від початку кристала уздовж осі росту Z. З тих зразків і були виготовлені детектори гама-випромінювання, потім виміряна їхня енергетична роздільна здатність, як описано в попередньому розділі.

На рис. 2.14 наведені радіальні розподіли 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 досліду 1 кГц значення ε' близьке до відомого з літературних джерел (11,5 [59]). Слід зазначити, що у зразків, що мають значення ε' , яке вище зазначеного, ця величина ще більш зростає з пониженням частоти електричного поля (рис. 2.15). Як бачимо, те ж характерно і для уявної частини ε^* .

Важливу інформацію про вплив точкових дефектів на фотоелектричні властивості кристалів містять радіальні залежності приросту дійсної частини

діелектричної проникності ε' при впливі на зразки (кристали) немонохроматичного світла (рис. 2.16).

Звернемо увагу на такі особливості наведених залежностей $\Delta\varepsilon'(r)$:

- залежності в цілому істотно неоднорідні; при цьому спостерігається тенденція до збільшення усередненої по групі зразків фоточутливості зі зміщенням до кінцевої частини кристала;
- у зразків з початкової та центральної частин кристала значно збільшується фоточутливість поблизу його осі;
- спостерігається осьова симетрія, що природно пов'язати з аналогічною зміною складу кристалів.

І, нарешті, зупинимось на експериментальних даних щодо кореляційної залежності енергетичної роздільної здатності детекторів гамма-випромінювання від ε' для зразків (рис. 2.17), з яких детектори були виготовлені. Діелектрична проникність вимірювалась при частоті 1 кГц. Важливо, що зразки розташовані на однаковій відстані від початку кристала по осі Z.

Як видно з рисунку, зразкам з великим значенням ε' відповідають детектори з гіршою енергетичною роздільною здатністю. Такий самий кореляційний зв'язок є характерним для енергетичної роздільної здатності й 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 за їхньою участю. Важливо, що внаслідок збіднення кристалічної ґратки атомами Cd утворюються не тільки вакансії V_{Cd} , а й атоми телуру Te_i [37], а також антиструктурні дефекти Te_{Cd} [37]. Перераховані дефекти та комплекси за їхньою участю є

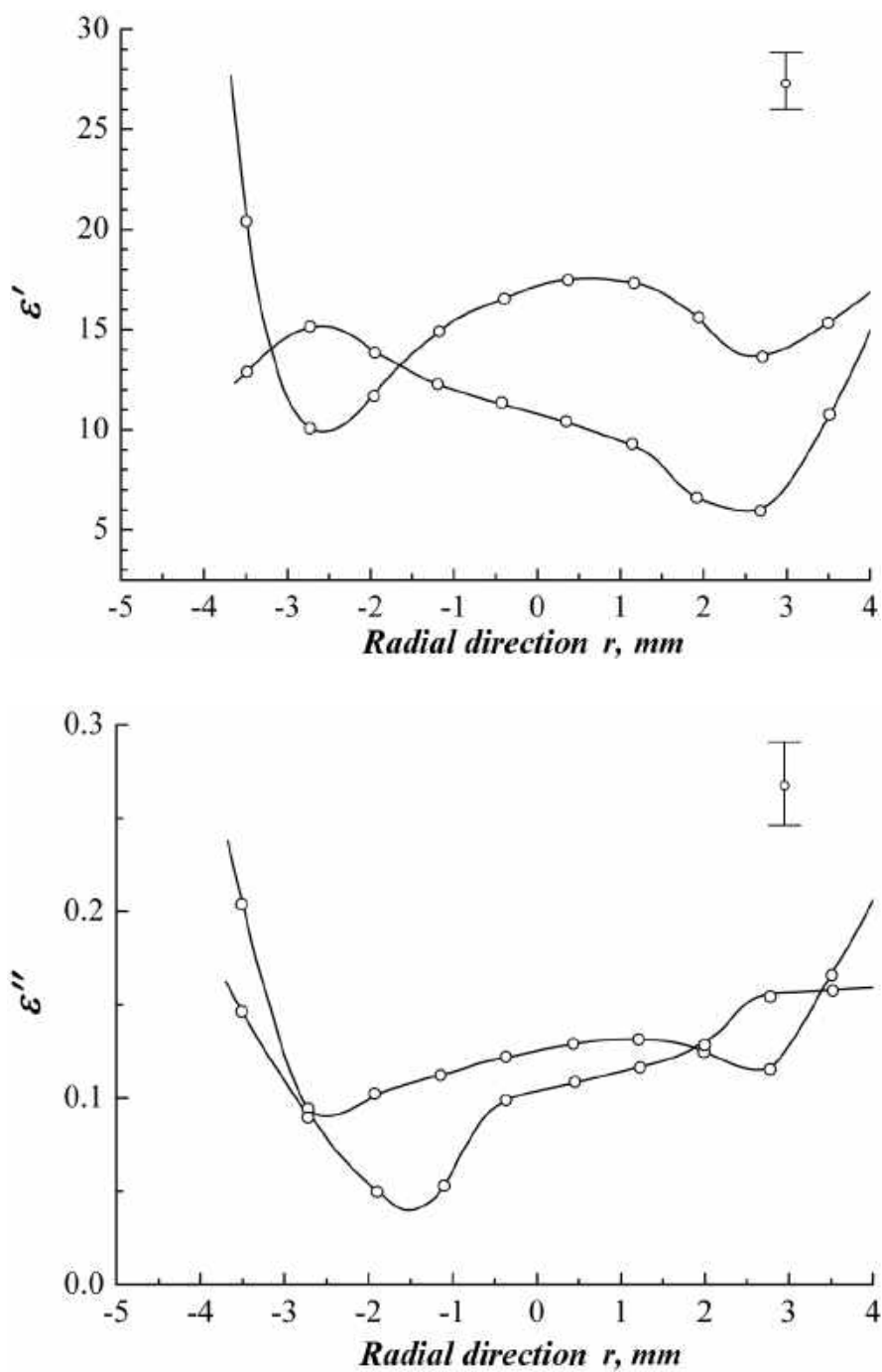


Рис. 2.14. Радіальний розподіл дійсної і уявної частин діелектричної проникності кристалів. Різні криві відповідають різним групам кристалів по розташуванню вздовж осі росту.

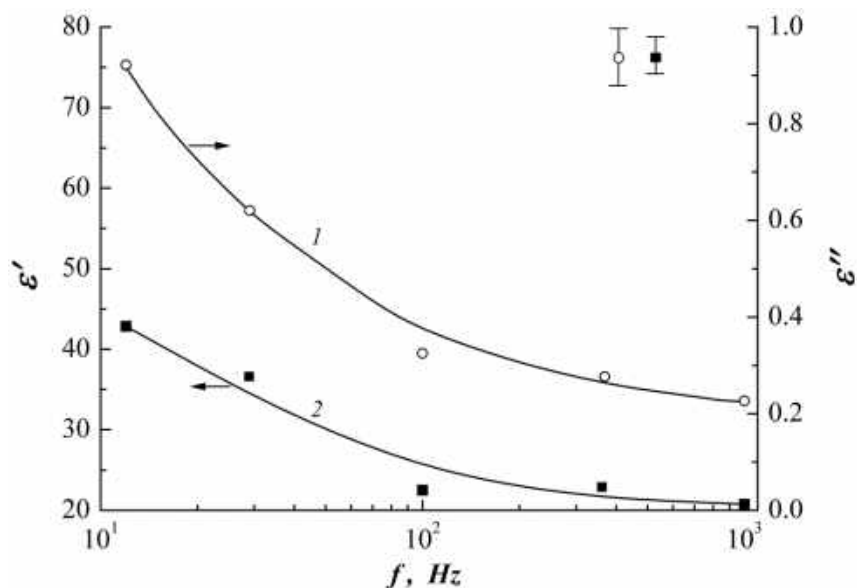
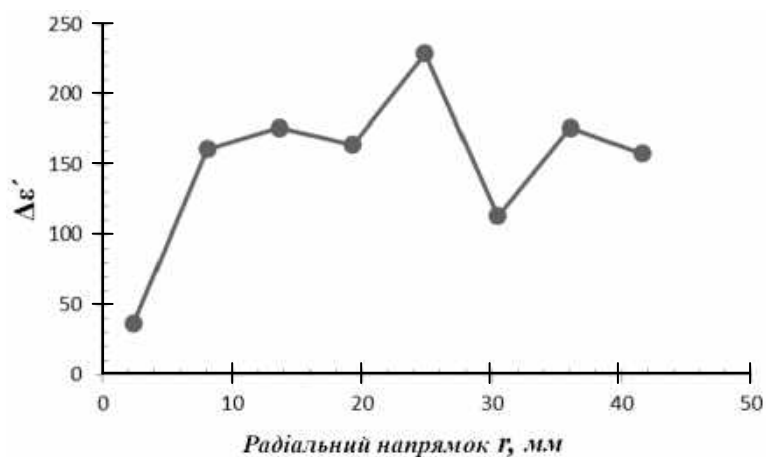


Рис. 2.15. Частотні залежності уявної (1) і дійсної (2) частин діелектричної проникності кристалів.

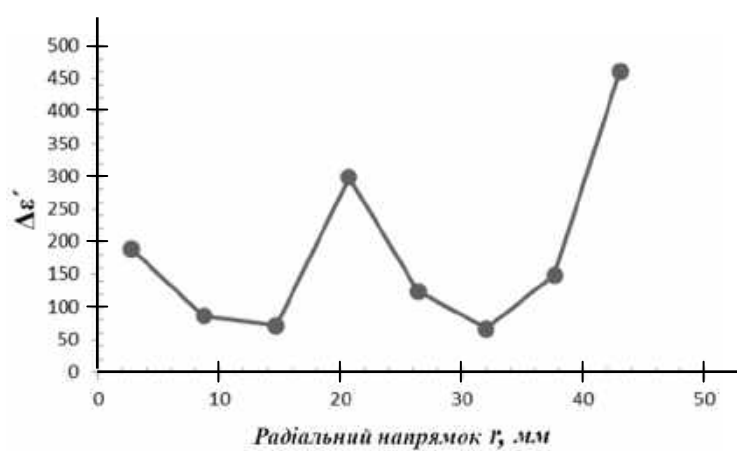
електрично активними центрами і виконують ключову роль у формуванні електричних властивостей кристалів CdZnTe. Зокрема, з досягненням оптимальної концентрації V_{Cd} і Te_{Cd} пов'язують компенсацію акцепторних і донорних рівнів, наслідком якої є напівізолюючі властивості цих кристалів [37, 55, 60].

Викладені особливості електричних властивостей кристалів можливо пояснити в рамках моделі, запропонованої в роботі [57]. 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. 2.15). Причому в моделі розглядається один (домінуючий) тип дефектів. Як видається, в досліджених кристалах такими дефектами є точкові дефекти, утворені за участю саме вакансій кадмію V_{Cd} .

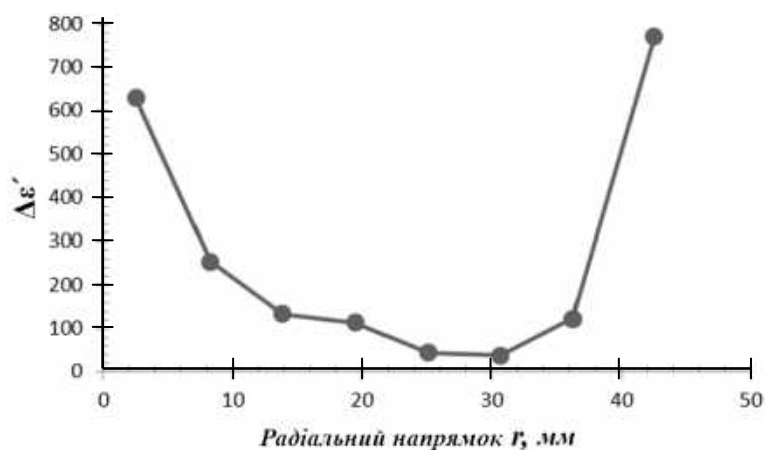
Цілком природно, що V_{Cd} і утворені за їхньою участю фотоактивні



а



б



в

Рис. 2.16. 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 $<0,1\%$.

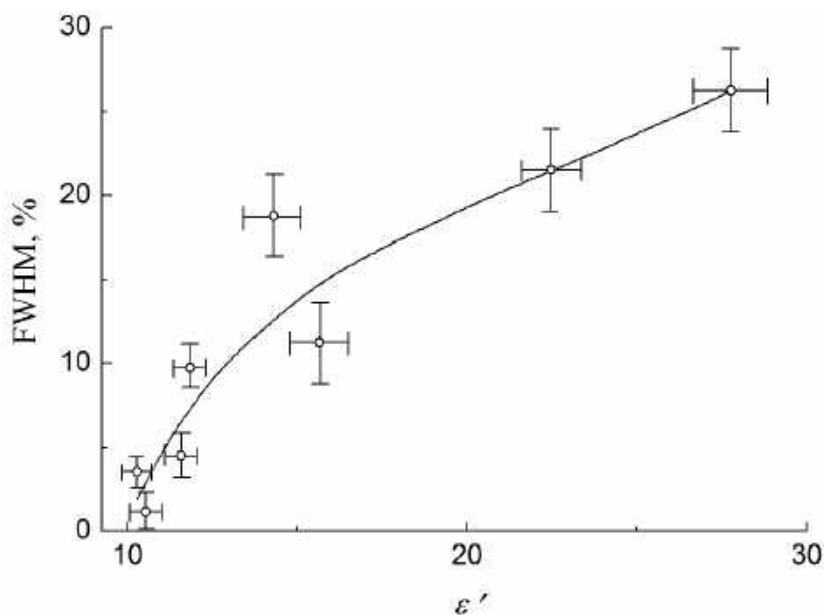


Рис. 2.17. Залежність енергетичної роздільної здатності детекторів гамма-випромінювання від дійсної частини діелектричної проникності кристалів.

точкові дефекти при високій концентрації в кристалах обумовлюють осесиметричну залежність приросту під дією немонахроматичного світла величини ϵ' від осі Z (див. рис. 2.16). 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 і 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 [61], такого, що змінюється з частотою за законом $1/f$ [62]), 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 [63].

Отже низькочастотна комплексна діелектрична проникність кристалів CdZnTe зростає вздовж осі кристалу в напрямку його росту. Ці зміни корелюють з енергетичною роздільною здатністю детекторів гамма-випромінювання, виготовлених на основі зазначених кристалів. Такий зв'язок енергетичної роздільної здатності з діелектричною проникністю пояснений наявністю в об'ємі кристала дефектів, що впливають на низькочастотну поляризацію. Вони утворилися головним чином внаслідок відхилення складу від стехіометричного при вирощуванні. 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.

2.2. Вплив дефектів структури на оптичні, діелектричні і фотодіелектричні властивості кристалів ZnSe

Завдяки унікальному поєднанню фізичних і хімічних властивостей кристали селеніду цинку ZnSe давно застосовують в різних областях техніки [64, 65]. Однак особливості структури, а також умов вирощування цих кристалів зумовлюють виникнення в них різноманітних дефектів кристалічної ґратки, що, як правило, помітно впливають на електрофізичні, оптичні та фотоелектричні властивості кристалів. Далі наведено результати дослідження впливу на перераховані властивості кристалів різних дефектів їх кристалічної будови. Всі досліджені кристали були вирощені з розплаву під тиском аргону близько 100 атм. Особливості ростової печі і процесу кристалізації описано в [1].

2.2.1. Поля залишкових механічних напружень в модельних кристалах

Добре відомо, що методом фотопружності можна виявити області оптичної анізотропії в зразках кубічних кристалів. Стосовно зразків у формі пластини зазначений метод дозволяє досліджувати двовимірне поле залишкових

механічних напружень. Далі розглянуто такі напруження в кристалах ZnSe в формі диска ($\varnothing = 40$ мм і $d = 5$ мм). Зразки було орієнтовано перпендикулярно осі росту кристалічного злитка. Відзначимо, що така різка злитка забезпечує найбільшу відповідність форми зразка симетрії температурного поля і, відповідно, пружних напружень при зростанні кристала. Дослідження виконували за допомогою поляриметра-полярископа ПКС-250.

Встановлено, що всі досліджені зразки можна умовно розділити на дві групи в залежності від того, чи спостерігається в їхній картині подвійного променезаломлення у поляризованому світлі, що сходиться, темний хрест ізогір. На рис. 2.18 показані зображення такої коноскопічної картини для двох дисків. Добре видно збіг центру картини з центром хреста ізогір. Це свідчить про наявність в зразках осесиметричного поля залишкових механічних напружень, співвісного кристалічному злитку та напрямку його росту. З іншого боку, в окремих місцях хрест ізогір спотворений внаслідок накладення на вказане поле пружних полів дефектів структури і неоднорідностей. Остання обставина вимагала при вимірюванні подвійного променезаломлення $(n_o - n_e)d$ усереднення значень цього параметра для різних точок, рівновіддалених від

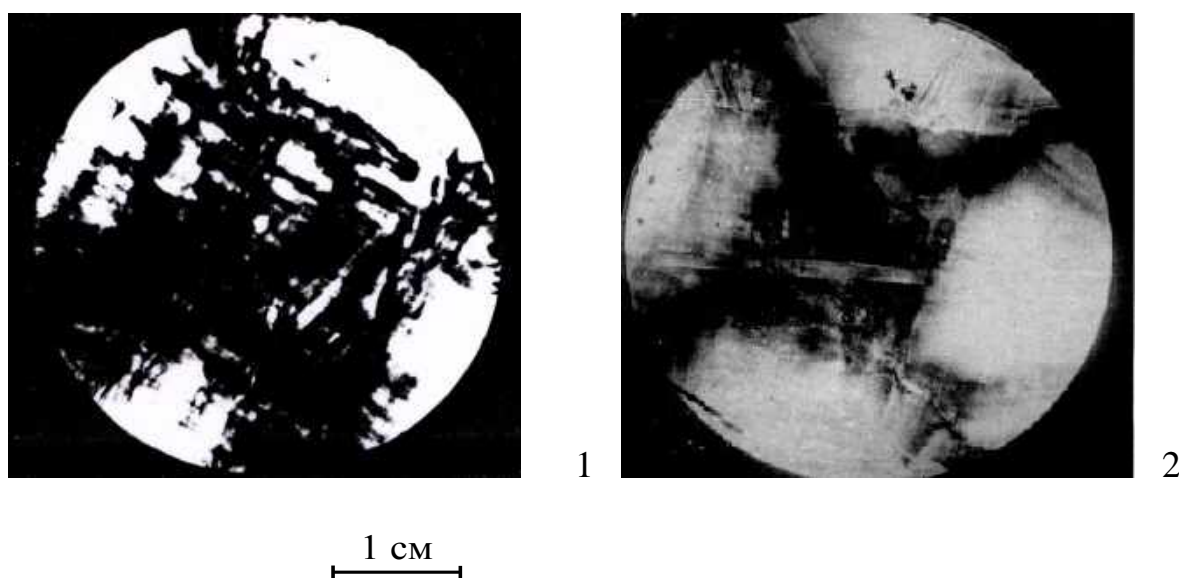


Рис. 2.18. Коноскопічні картини для різних кристалів ZnSe, вирізаних перпендикулярно осі росту кристалічного злитка. Тут і далі поляризатор і аналізатор схрещені.

центру коноскопічної картини. Отримані при цьому радіальні залежності величини $(n_o - n_e)d$ наведено на рис. 2.19. З останнього малюнка видно, що своїх максимальних значень подвійне променезаломлення досягає в периферійних областях диска. Крім того, для обох зразків зазначена залежність не підпорядковується параболічному закону, характеризуючись наявністю в центрі зразка "плато", для якого значення подвійного променезаломлення, внаслідок їхньої малості, не можуть бути виміряні за допомогою вказаного

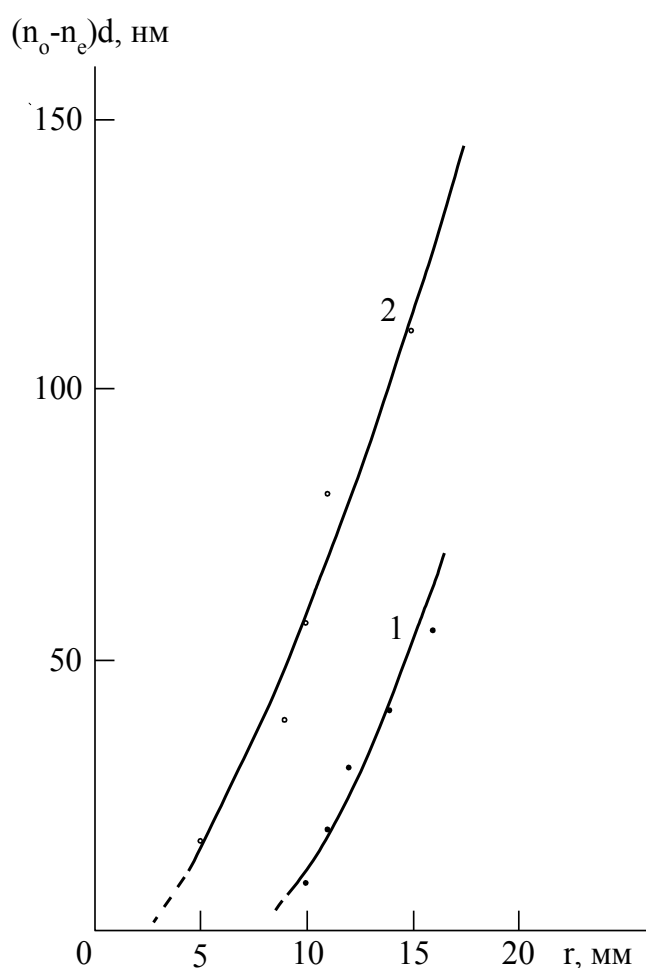


Рис. 2.19. Радіальні залежності $(n_o - n_e)d$ для зразків ZnSe ($\lambda = 540$ нм). Номери кривих відповідають номерам зразків, показаних на рис. 2.18.

вище приладу. Подібний характер картини подвійного променезаломлення і, відповідно, залишкових механічних напружень пояснюється особливостями розподілу теплових потоків при охолодженні кристалічного злитка і, зокрема, наявністю радіальної складової потоку тепла переважно в його периферійній зоні [1].

Зроблений висновок підтверджується результатами дослідження максимальної величини подвійного променезаломлення серії дисків, виготовлених з одного кристалічного злитка. Як виявилось, ця величина закономірно змінюється при переході від диска до диска (рис. 2.20), досягаючи своїх найменших значень у дисків з центральної частини злитка. На цій підставі можна робити цілеспрямований пошук зразків з необхідним полем осесиметричних механічних напружень.

Зауважимо, що при осьовій симетрії залишкових механічних напружень вимірювання величини подвійного променезаломлення в залежності від радіуса точки, в принципі, дозволяє обчислити радіальні σ_r і окружні σ_θ напруження. Разом з тим для кристалів класу $\bar{4}3m$, до якого належить селенід цинку, це завдання має просте аналітичне рішення лише при орієнтації площини диска паралельно кристалографічній площині (111). З іншого боку, при вирощуванні зазначених кристалів з розплаву кристалографічна орієнтація осі росту встановлюється спонтанно і зазвичай не збігається з напрямком [111]. Тому в основу методики порівняння напружено-деформованого стану досліджених кристалів доцільно покласти вимірювання саме поля подвійного променезаломлення.

Повертаючись до поділу досліджених кристалів в залежності від характеру їх коноскопічної картини, вкажемо на існування таких кристалів, у яких ця картина досить неоднорідна (рис. 2.21). Однак, як показали наші спостереження, при відповідній компенсації подвійного променезаломлення, і в даному випадку в коноскопічній картині присутні ізогіри, тільки спотворені через накладення на них поляризаційних ефектів, обумовлених дефектами структури та неоднорідностями. Причому в окремих областях кристала можуть спостерігатися смугасті картини подвійного променезаломлення (рис. 2.22), пов'язані, вірогідно, з самоорганізацією процесу пластичного деформування кристала при його охолодженні. Істотно, що при товщині зразків 5 мм в

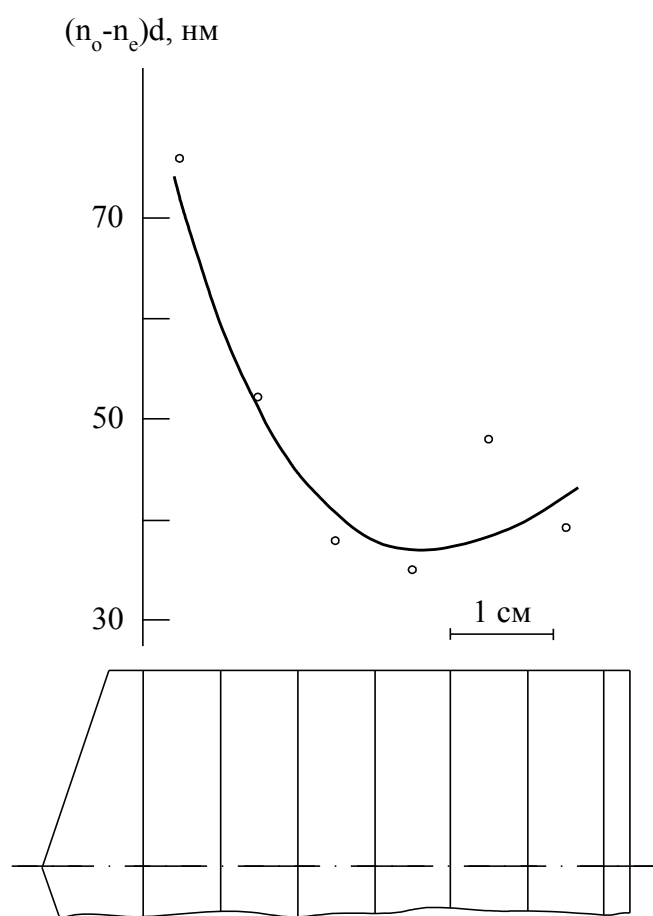


Рис. 2.20. Залежність подвійного променезаломлення диска від його положення в кристалічному злитку.

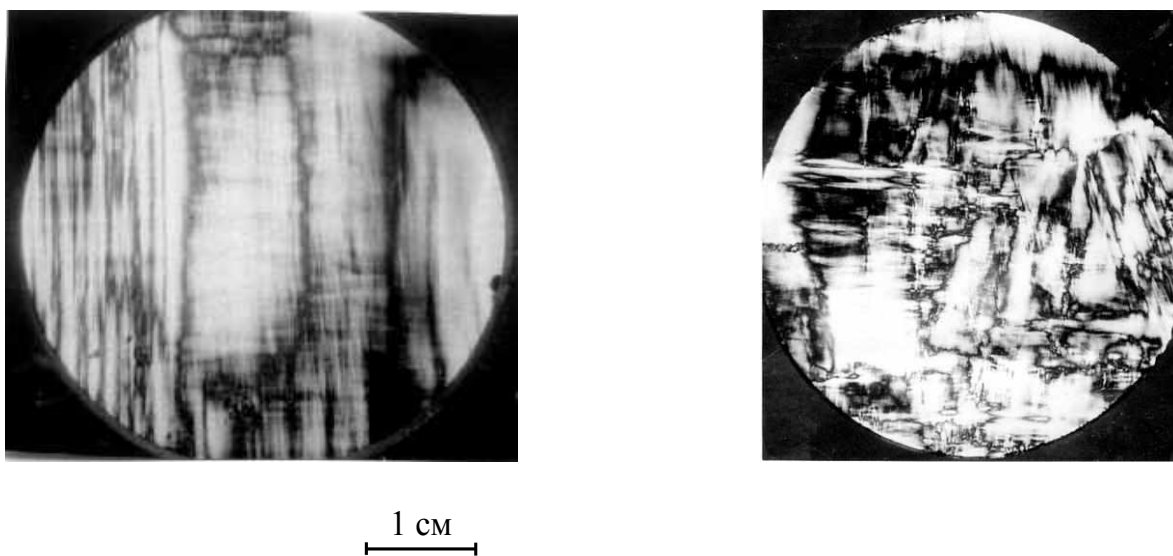


Рис. 2.21. Коноскопичні картини зразків ZnSe, вирізаних з різних злитків перпендикулярно осі роста кристала.

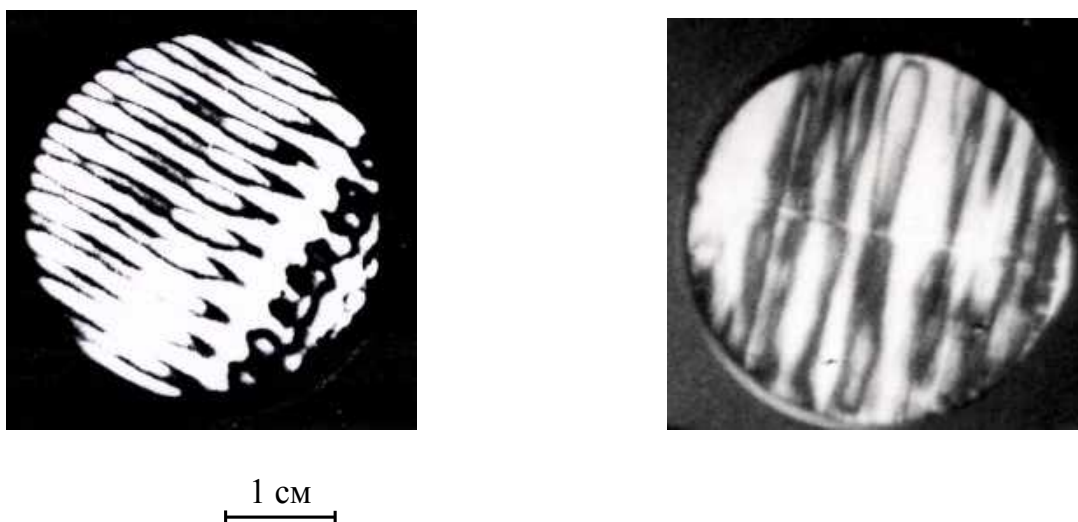


Рис. 2.22. Смуґасті картини подвійного променезаломлення для двох зразків.

окремих їх областях величина $(n_o - n_e)d$, як правило, перевищує довжину хвилі світла λ . Це ускладнює дослідження напружено-деформованого стану кристала за допомогою приладу ПКС-250, вимагаючи застосування спеціального компенсатора.

Виконані нами дослідження дозволяють запропонувати просту методику оцінки напружено-деформованого стану кристалів селеніду цинку з домінуючим полем осесиметричних напружень. Якщо обумовлене такими напруженнями подвійне променезаломлення не перевищує λ , то усереднена для різних кутів повороту зразка по відношенню до світлового променя його інтенсивність є мірою напружено-деформованого стану зразка. Природно, що ця міра придатна лише для порівняльної оцінки оптичної якості зразків однієї товщини.

2.2.2. Макроскопічна неоднорідність оптичних, діелектричних і фотоелектричних властивостей кристалів

Для цілого ряду практичних застосувань окремий інтерес представляють великі (розміром сантиметр і більше) кристали, які часто вирощують з

розплаву. Зауважимо, що особливості кристалічної будови, виникнення конвекційних потоків в розплаві, термопружних напружень в кристалічній фазі й інші фактори призводять до утворення в зазначених кристалах великомасштабних неоднорідностей у вигляді скупчень двовимірних дефектів структури (дефектів упаковки, 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 мали циліндричну форму. Їх діаметр сягав 40 мм, а довжина 65 мм. Всю поверхню зразків піддали механічному шліфуванню та поліруванню. Основу вимірювальної установки складав пристрій для переміщення з кроком від 0,01 мм зразка 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 змінювали за допомогою приладу LCR-819 (фірма Instek, Тайвань). При виконанні оптичних досліджень також застосовували полярископ-поляриметр ПКС-250М. Для створення пучка світла застосовували галогенну лампу G9 EcoHalo MV Click 42W і конденсор оригінальної конструкції, а для реєстрації світла – фотодіод BPW20RF.

2.2.2.1. Оптичні властивості

Завдяки досить широкій забороненій зоні (2,7 eV при 300 K [66]) кристали селеніду цинку прозорі у видимій області спектра, що полегшує дослідження їх оптичних властивостей. На рис. 2.23 показано зображення зразка ZnSe в паралельному пучку поляризованого світла, що поширюється уздовж осі зразка. На малюнку видно неоднорідне поле подвійного променезаломлення і орієнтовані паралельно один одному смуги. Оскільки досліджені кристали є оптично ізотропними, то подвійне променезаломлення в них має фотопружню природу, тобто обумовлено залишковими механічними напруженнями. Зазначені смуги, вочевидь, належать двовимірним дефектам структури, виникнення яких є «реакцією» кристала при його охолодженні на перевищення

в окремих областях термопружними напруженнями межі міцності. В цьому випадку залишкові механічні напруги та двовимірні дефекти структури пов'язані між собою.

Відзначимо, що складний характер картини поля, яка спостерігається для подвійного променезаломлення, обумовлений неоднорідністю поля залишкових напружень в кристалі. Причому на відміну від традиційно розв'язуваної двовимірної задачі фотопружності (див. напр. [67]) в нашому випадку через істотну довжину зразку 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 [1]. При цьому, строго кажучи, розділені міжблочною границею області мають різну кристалографічну орієнтацію відносно напрямку поширення світла.

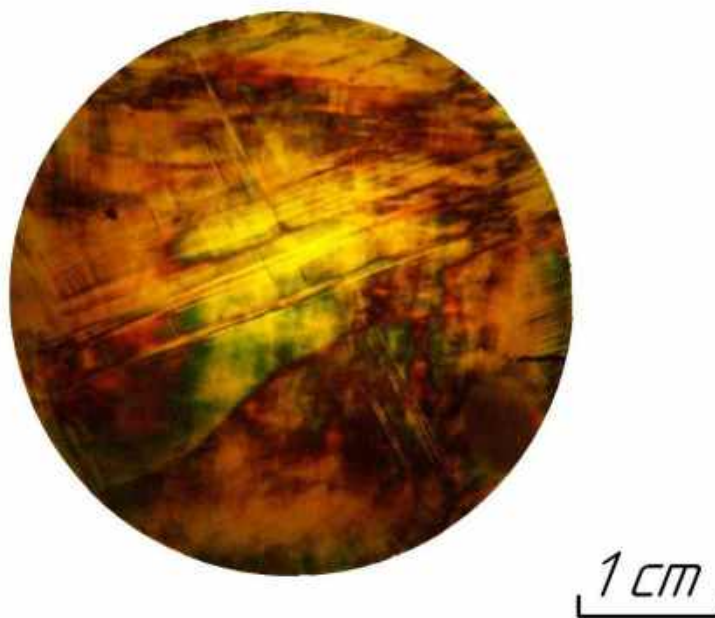


Рис. 2.23. Типове зображення зразка ZnSe в паралельному пучку поляризованого світла.

Беручи до уваги ці особливості подвійного променезаломлення в кристалах ZnSe, нами вперше запропоновано досліджувати це явище для перпендикулярної орієнтації осі зразка циліндричної форми до світлового потоку. Причому з метою виявлення анізотропії двозаломлення за такої геометрії дослідження одержують сукупність розподілів подвійного променезаломлення для різних кутів повороту зразка відносно своєї осі. Сукупність таких зображень картини двозаломлення для одного із зразків наведено на рис. 2.24. З даного малюнка видно, що в злитку містяться ділянки трьох типів, що якісно розрізняються між собою оптичною анізотропією. Області I типу практично ізотропні й не породжують двозаломлення ні при якому куті повороту злитка щодо своєї осі. Області II типу слабо анізотропні, оскільки подвійне променезаломлення, що спостерігається в них, незначно залежить від зазначеного кута. I, нарешті, області III типу анізотропні, оскільки подвійне променезаломлення, що породжується ними, швидко змінюється з кутом. Таким чином, досліджений зразок селеніду цинку містить макроскопічні неоднорідності, які по-різному впливають на подвійне променезаломлення світла.

Щоб одержати додаткову інформацію про природу зазначених областей на тому ж зразку було досліджено розподіл інтенсивності розсіяного світла в залежності від переміщення приймача світла в напрямку осі зразка. Зауважимо, що розсіювання світла в тих чи інших умовах дослідження часто застосовується для виявлення крупномасштабних дефектів різної природи в кристалах (див. напр. [68, 760]). У нашому експерименті розсіяне світло утворювалося паралельним пучком немонахроматичного світла, який поширювався вздовж осі зразка. Реєстрували компоненту світла, розсіяну перпендикулярно цій осі.

Суттєвою особливістю дослідження було і те, що вимірювання інтенсивності розсіяного світла виконували при двох орієнтаціях зразка, які відрізняються між собою поворотом навколо своєї осі на кут 90° . Отримані в результаті описаного дослідження дані наведено на рис. 2.25. З нього видно дві

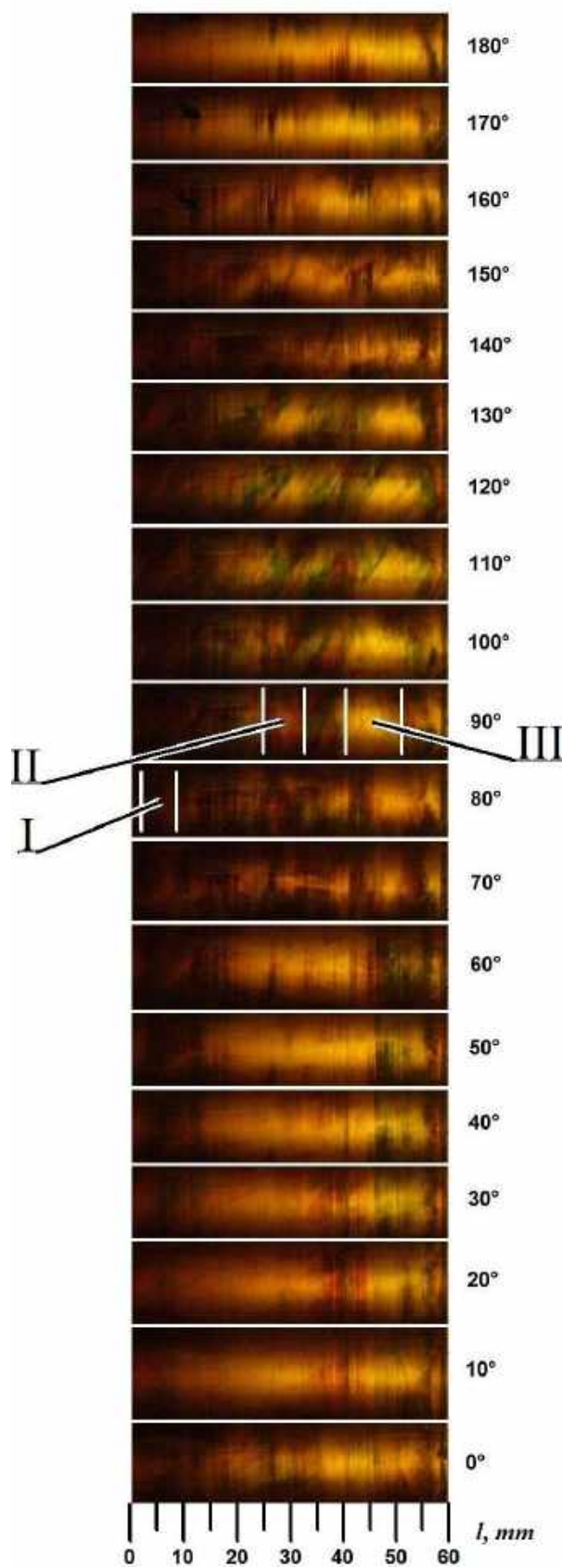
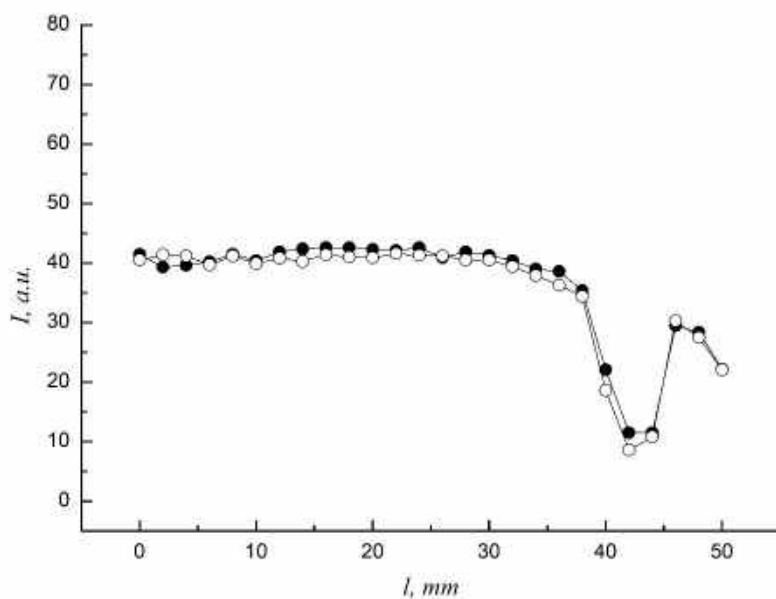
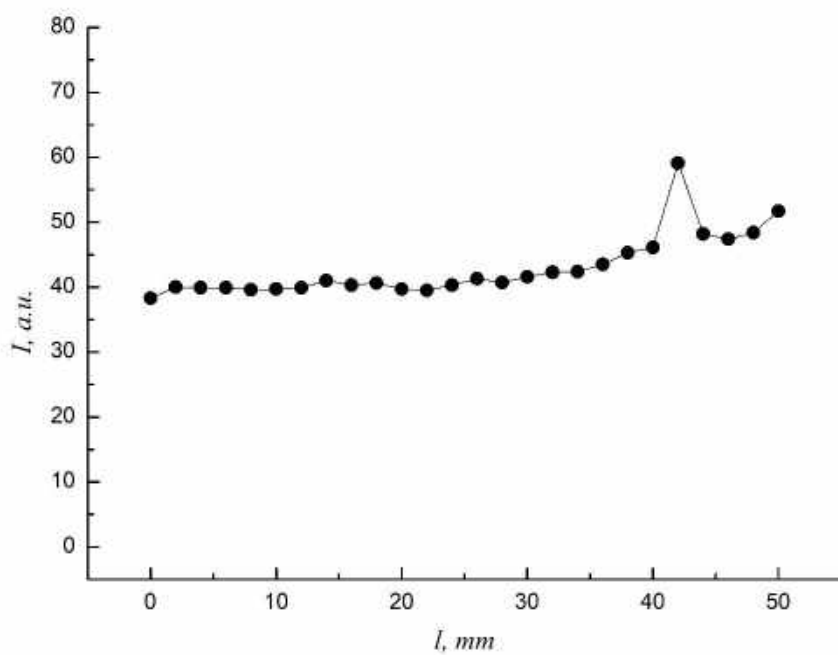


Рис. 2.24. Зображення в паралельному пучку поляризованого світла зразка ZnSe, орієнтованого своєї віссю перпендикулярно пучку, при різних кутах повороту зразка щодо осі.



а



б

Рис. 2.25. Залежність інтенсивності розсіяного світла від переміщення приймача світла в напрямку осі зразка. Частини *a* і *б* відрізняються між собою кутом повороту зразка на 90° навколо своєї осі.

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 (пор. рис. 2.19 і 2.20), 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.

2.2.2.2. Електричні та діелектричні властивості

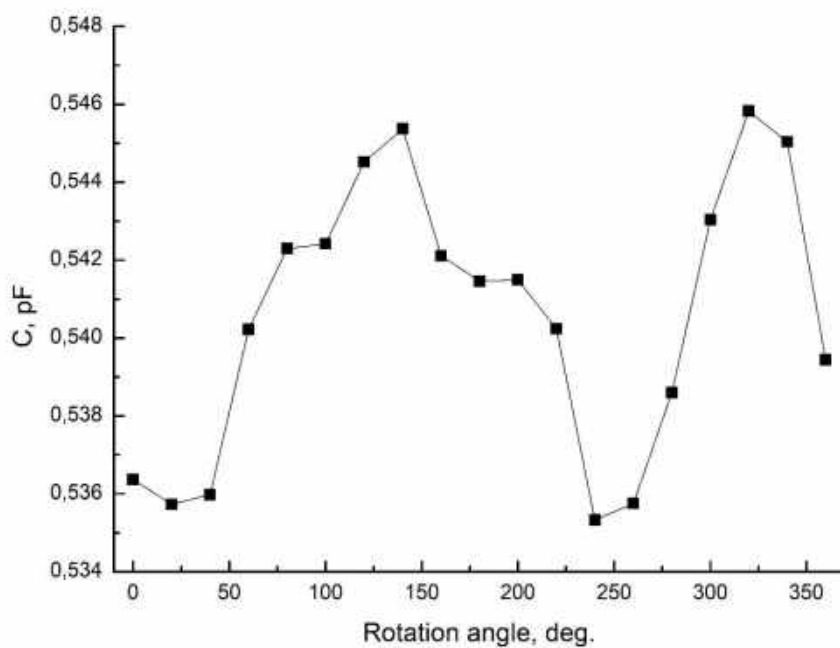
Добре відомо, що в деяких випадках дефекти структури впливають на широкий спектр фізичних властивостей кристалів, зокрема як оптично або електрично активні. Такою особливістю володіють двовимірні дефекти, що обумовлюють анізотропію не тільки оптичних, але й електричних властивостей. У зв'язку з цим становить інтерес досліджувати також вплив крупномасштабних неоднорідностей на електричні та фотоелектричні властивості кристала. Зауважимо з цього приводу, що через високий питомий електроопір ($\rho = 10^{12}$ Ом·см [70]) кристалів ZnSe, їх електричні властивості доцільно досліджувати в змінному електричному полі, виконуючи таким чином діелектричні дослідження.

Особливий інтерес, на наш погляд, становить дослідження анізотропії діелектричних властивостей кристала в неодноразово згадуваній 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 залежно від кута його повороту навколо своєї осі. Зауважимо, що хоча в даному досліді в зразку й

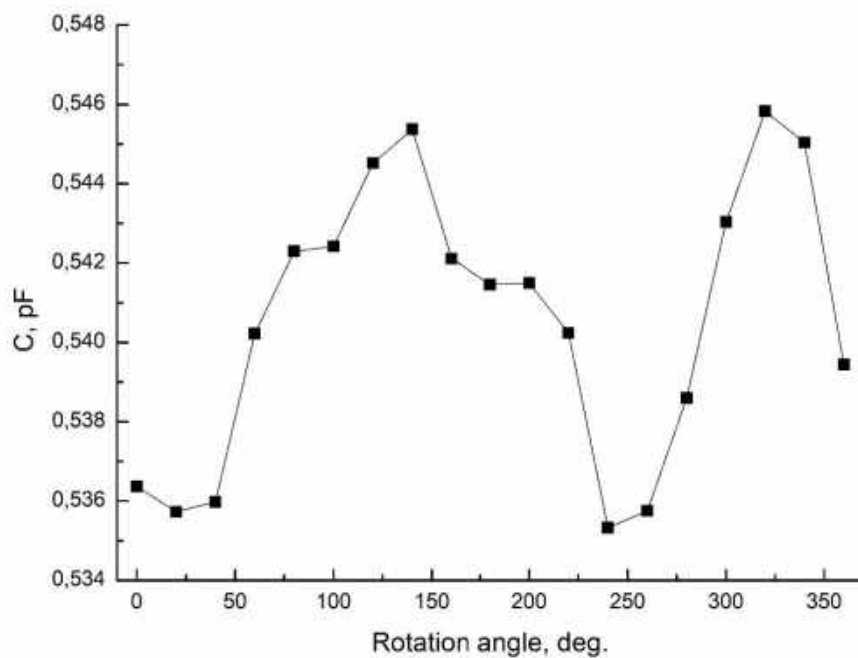
створюється неоднорідне електричне поле, кутові залежності параметрів C і $tg\delta$ все ж дозволяють аналізувати анізотропію діелектричних властивостей зразка. На рис. 2.26 показані зазначені залежності для області оптичної анізотропії III типу (див. рис. 2.24). Відзначимо дві особливості наведених кутових залежностей параметрів C і $tg\delta$. Перша особливість залежностей 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. Друга особливість кутових залежностей діелектричних параметрів – це зміщення на приблизно 180° кутових положень зазначених екстремумів для кожного з діелектричних параметрів окремо. Дана 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 збільшень дійсної й уявної частин ϵ^* зразка. Зауважимо, що з вимірювань спектральних залежностей ϵ' і ϵ'' в режимі сканування довжини хвилі світла можна визначити енергетичне положення локалізованих станів носіїв і приповерхневих електростатичний потенціал кристала [9]. 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



а



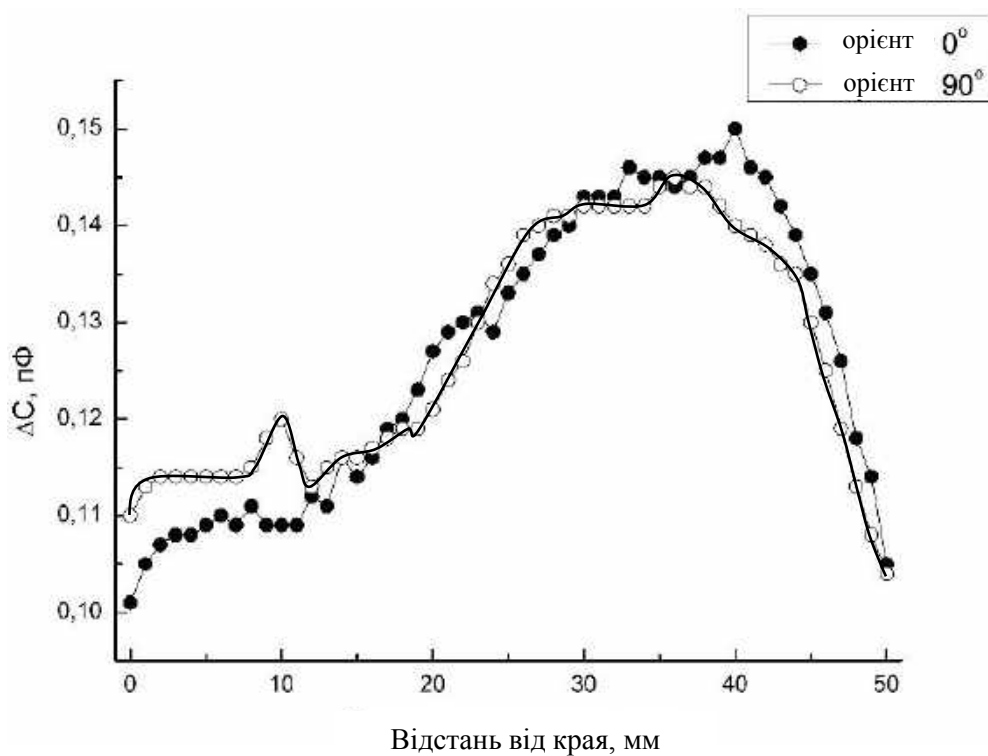
б

Рис. 2.26. Кутові залежності електроємності (а) і тангенса кута діелектричних втрат (б) системи електроди – зразок. Частота електричного поля 1 кГц.

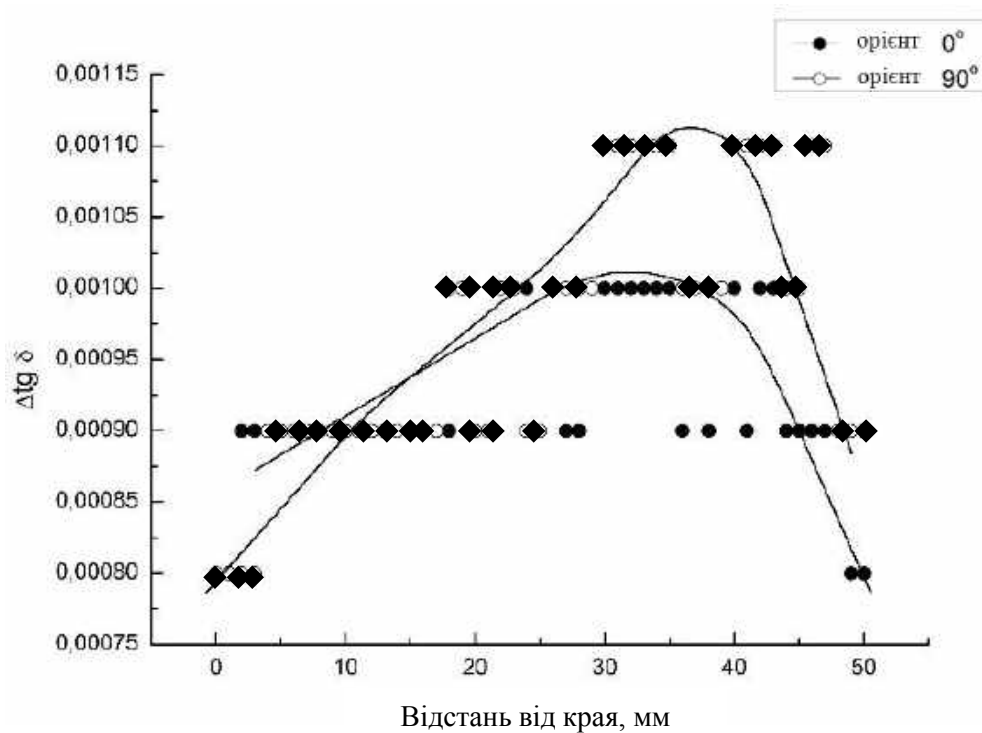
зразка на кут 90° . Особливість дослідження полягала лише в тім, що при переміщенні контактів в напрямку осі зразка вимірювали збільшення C і $tg\delta$, викликані впливом немонохроматичного світлового потоку, що розповсюджувався в напрямку осі злитка. Одержані в результаті дослідження координатні залежності параметрів представлено на рис. 2.27. Як бачимо, ці залежності якісно подібні для збільшень обох досліджених параметрів і носять монотонний характер. Причому зміна орієнтації електричного поля не чинить помітного впливу на досліджені 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.

На нашу думку, монотонна зміна приростів параметрів C і $tg\delta$ в напрямку росту кристалу ZnSe визначається зміною системи точкових дефектів внаслідок відхилення складу кристала від стехіометричного при його кристалізації з розплаву [71]. Причому такі зміни в системі точкових дефектів проявляються не тільки в діелектричних властивостях вирощених з розплаву кристалів ZnSe, про що повідомлялося в [72], а й, очевидно, в збільшеннях обох частин ϵ^* при фотозбудженні. Можна також припустити, що внаслідок досягнення граничної концентрації певних дефектів стимулюється формування двовимірних дефектів структури, що пояснює 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 щодо своєї осі. Для виявлення неоднорідностей діелектричних і фотодіелектричних властивостей



а



б

Рис. 2.27. Координатні залежності збільшень електроємності (а) і тангенса кута діелектричних втрат (б) системи електроди – зразок, зумовлені впливом немонахроматичного світлового потоку. Частота 1 кГц.

запропоновано застосовувати прилад, який забезпечує контакт електродів до діаметрально протилежних точок поверхні зразка, його поворот щодо осі, а також переміщення електродів в напрямку цієї осі.

Характеризуючи типові макронеоднорідності властивостей кристалів ZnSe в цілому, можна відзначити, 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.

2.2.3. Вплив власних дефектів структури і легуючої домішки Cr на діелектричні властивості кристалів

2.2.3.1. Властивості нелегованих кристалів

Загальновідомо, що відхилення хімічного складу від стехіометричного чинить визначальний вплив на систему власних точкових дефектів в кристалах ZnSe та інших сполуках сімейства $A^{II}B^{VI}$. Причому при рості кристалів з розплаву вказане відхилення складу змінюється по мірі переміщення фронту кристалізації. Згідно з результатами [71], початок кристалічного злитка збагачений цинком, а закінчення – селеном. Зміна в процесі кристалізації вмісту цих компонентів відбувається одночасно з відтискуванням неконтрольованих домішок. Природним наслідком цього є відмінність систем дефектів і обумовлених ними властивостей для областей кристалічного злитка, розташованих на різній відстані від його початку [72].

У роботах, що присвячені впливу власних дефектів на властивості зазначених кристалів, основна увага приділялася властивостям оптичним (див. напр. [74, 75]), а також електричним в постійному електричному полі. Разом з тим такі дефекти обумовлюють діелектричні втрати в кристалах різного складу

[76]. З огляду на вищевикладене, представляє інтерес дослідити діелектричні властивості кристалів ZnSe з різних частин кристалічного злитка, вирощеного з розплаву.

Досліджували кристали, вирощені методом Бріджмена з розплаву під тиском аргону до 15 атм. Склад залишкових домішок в них визначали методом атомно-емісійної спектроскопії індуктивно-зв'язаної плазми (AES/ICP) (табл. 2.2). Кристалічні злитки 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 злитків, розташованих на однаковій відстані від їхньої осі, але на різній від його початку. Більші грані зразків орієнтували паралельно і

Таблиця 2.2

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

Домішка	Cr	Mg	Si	Cu	Al	Pb	Mn	Fe
Вміст, мас. %	5.4 $\times 10^{-4}$	2.0 $\times 10^{-4}$	< 5 $\times 10^{-4}$	< 5 $\times 10^{-4}$	< 5 $\times 10^{-4}$	< 5 $\times 10^{-4}$	5.4 $\times 10^{-4}$	1.3 $\times 10^{-3}$

перпендикулярно цій осі. Всі грані послідовно піддавали механічній шліфовці, поліровці, а також хімічному травленню, що забезпечило видалення приповерхневого порушеного шару. Електричні контакти у вигляді індій-галієвої евтектики наносили на зазначені грані зразків. Дійсну ϵ' і уявну ϵ'' частини діелектричної проникності зразків вимірювали за ємнісною методикою, використовуючи оригінальну вимірювальну комірку та прилад LCR-819 фірми Instek (Тайвань). При температурних вимірах швидкість нагріву і охолодження зразка становила 1 К/хв.

Характерною рисою досліджених кристалів ZnSe є залежність їх діелектричних властивостей від положення окремого кристалічного зразка по

відношенню до початку росту злитка. На малюнках 2.28 і 2.29 наведено частотні залежності ϵ' і ϵ'' зразків з різних частин кристалічного злитка, виміряні за орієнтації електричного поля колінеарно напрямку росту кристалічного злитка. На малюнках проєкції точок на вісь довжин змінюються з кроком 5,5 мм, рівному розміру зразків після порізки в зазначеному напрямку. Суттєвими особливостями наведених даних, в рівній мірі властивими кожній з частин комплексної діелектричної проникності ϵ^* , є спостереження за фіксованих частот максимальних значень дослідженої величини у зразків, як правило, з початкової та кінцевої частин кристалічного злитка, а також швидке зменшення величини з частотою. Причому лише в області порівняно високих частот ($f \geq 10^3$ Гц) значення близькі до відомих ($8,80 \pm 0,07$ [40]), але за менших

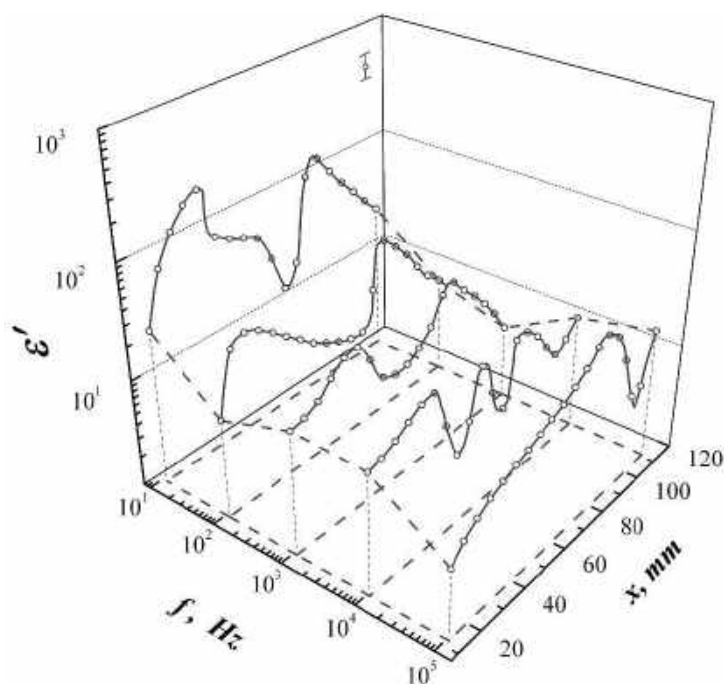


Рис. 2.28. Залежність дійсної частини діелектричної проникності кристалів ZnSe від їх положення відносно початку кристалічного злитку, виміряні за різних частот електричного поля

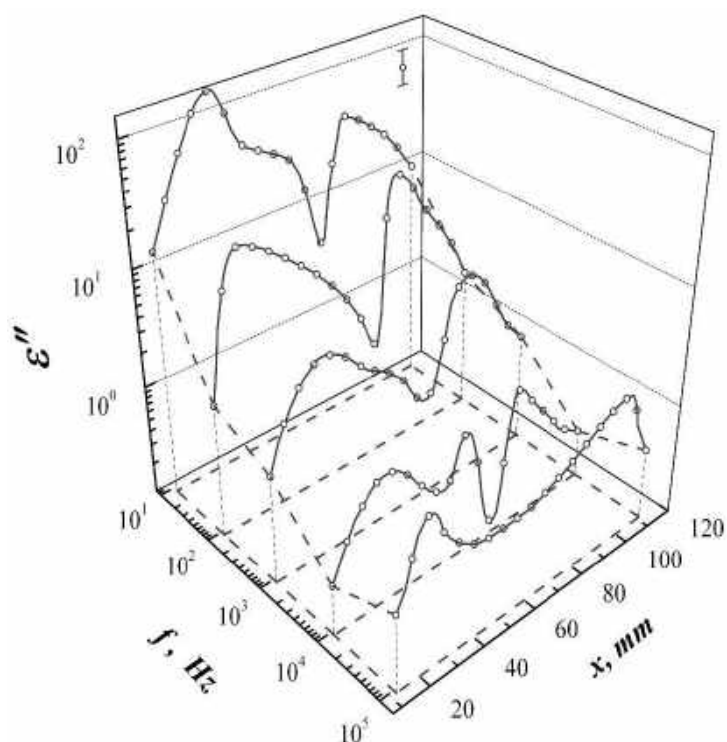


Рис. 2.29. Залежність уявної частини діелектричної проникності кристалів ZnSe від їх положення відносно початку кристалічного злитка, виміряні за різних частот електричного поля

частот перевершують їх, особливо у зразків із зазначених частин злитка. Істотно, що при цьому частотна залежність ϵ' і ϵ'' і в параметричному вигляді, тобто у вигляді діаграм Коул-Коула, апроксимується лінійним відрізком (рис. 2.30).

Обидві частини комплексної діелектричної проникності досліджених кристалів експоненційно швидко збільшуються з температурою T . Причому ці зміни характеризуються цілим набором енергій активації E_a . У таблиці 2.3 наведено значення даного параметра для температурних залежностей обох частин ϵ^* різних зразків. Зупиняючись на E_a для залежностей $\epsilon''(f)$, зауважимо, що зразки з центральної частини злитка (№№ 8–14) відрізняються від інших меншою кількістю таких величин. Їхні значення, що не перевищують 0,2 еВ, властиві тільки кристалам з початкової і кінцевої частин злитка. Лише

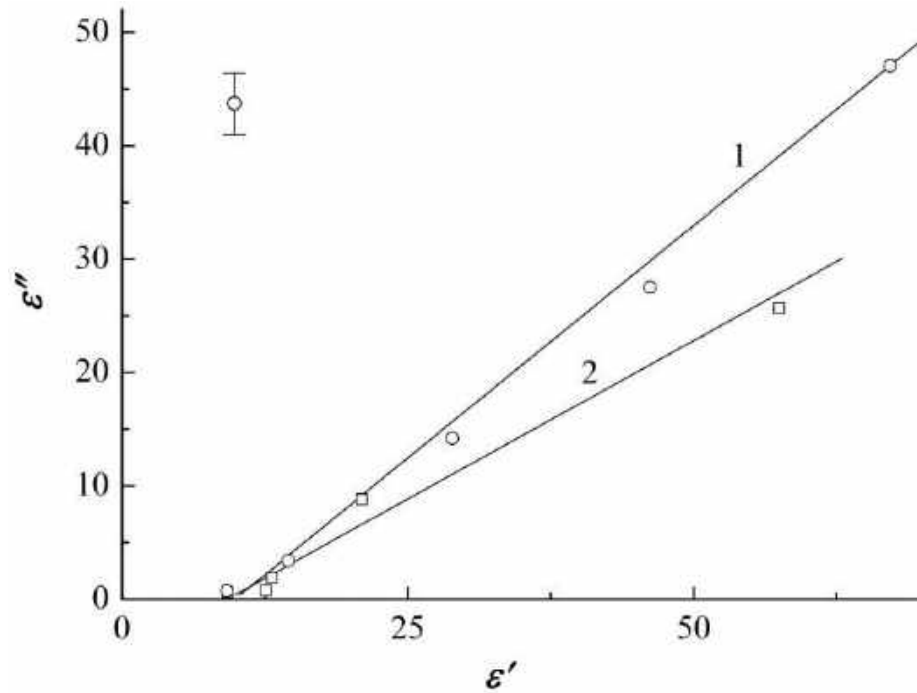


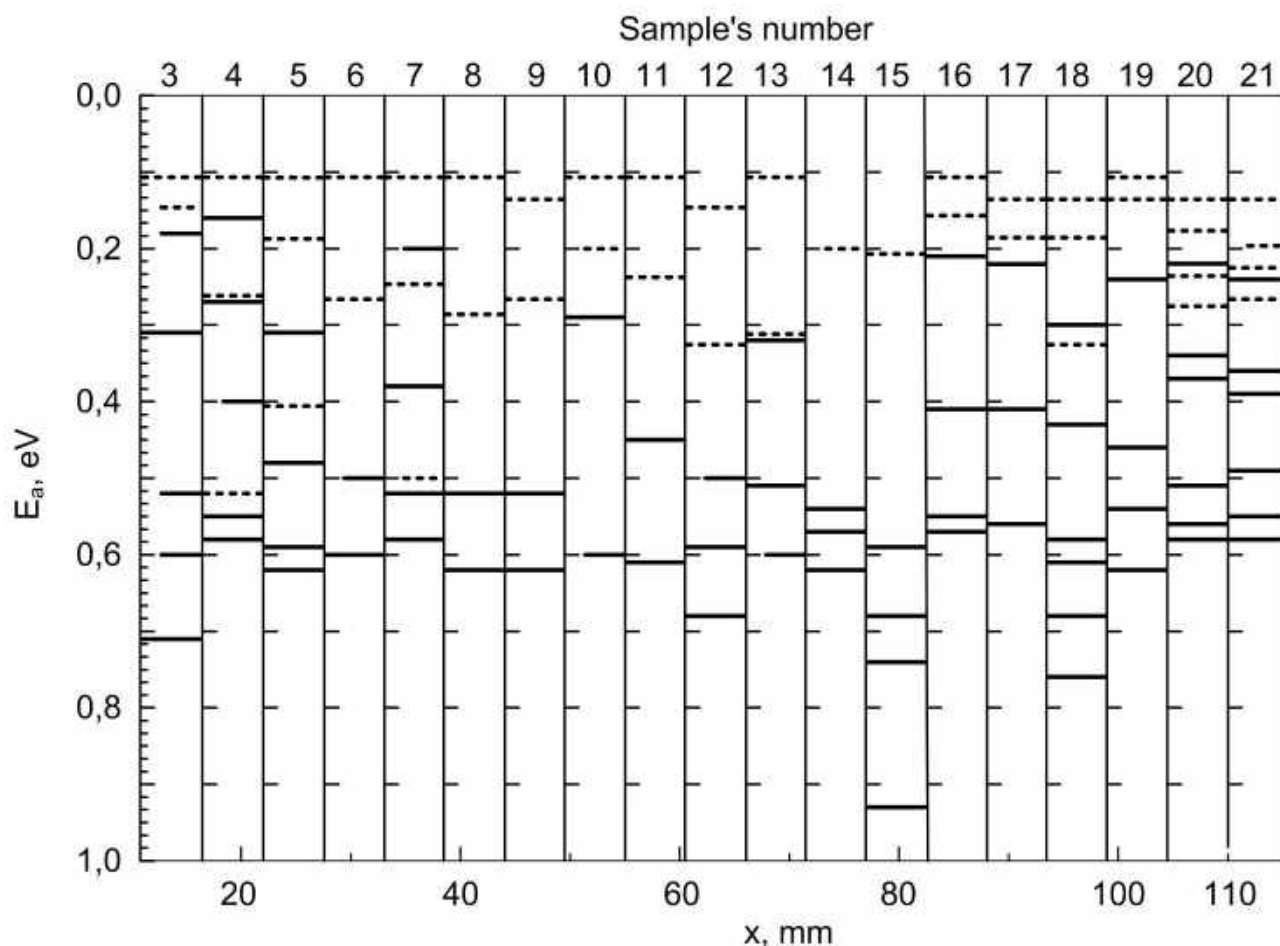
Рис. 2.30. Частотні залежності дійсної і уявної частин діелектричної проникності кристалів ZnSe з підвищеною поляризованістю з початкової (1) та кінцевої (2) частин кристалічного злитка, представлені у комплексній площині. $f = 1,2 \times 10^1 - 10^5$ Гц.

деякі значення E_a у окремих зразків збігаються для обох частин комплексної діелектричної проникності. У всіх зразків сукупності цих величин для ϵ' в цілому зміщені в бік менших значень щодо таких величин для ϵ'' . Спостерігається деяка пропорційність між кількістю складових в даних сумах для окремого зразка.

Цікавою особливістю досліджених кристалів є залежність їх діелектричних властивостей від орієнтації електричного поля щодо напрямку росту кристалічного злитка. Про це свідчить відмінність величин діелектричної проникності, виміряних для напрямків паралельного ϵ'_{\parallel} і перпендикулярного ϵ'_{\perp} вказаному. На рис. 2.31 показано виміряні при різних частотах електричного

Таблиця 2.3

Енергії активації дійсної та уявної частин діелектричної проникності (пунктирні та суцільні відрізки відповідно) кристалів ZnSe, розташованих на різній відстані від початку кристалічного злитку ($f = 1 \text{ кГц}$)



поля залежності співвідношення $\varepsilon'_{\parallel}/\varepsilon'_{\perp}$ від положення зразка відносно початку злитка. Як бачимо, це відношення має тенденцію до збільшення при наближенні до початку й закінченню злитка. Зауважимо в зв'язку з цим, що анізотропія діелектричних властивостей виключається кристалічною будовою ідеальних кристалів ZnSe, що відносяться, як зазначалося вище, до класу симетрії $\bar{4}3m$ [77]. Хоча, як показали наші досліди, характер частотних і температурних залежностей ε' і ε'' є однаковим для зазначених орієнтацій електричного поля, докладне вивчення анізотропії цих залежностей є предметом окремого дослідження.

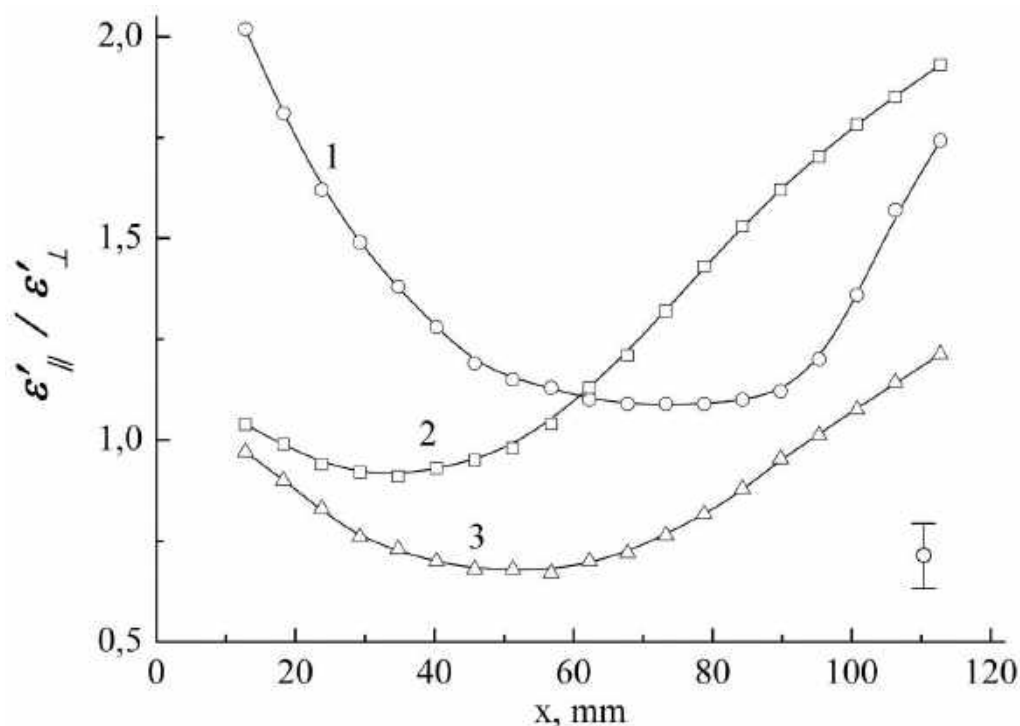


Рис. 2.31. Залежність співвідношення дійсної частини діелектричної проникності кристалів ZnSe від їхнього положення відносно початку кристалічного злитку, що виміряно за частот електричного поля $1,2 \times 10^1$, 10^2 и 10^3 Гц (1–3 відповідно). Величинам $\epsilon'_{||}$ і ϵ'_{\perp} відповідає орієнтація поля паралельно і перпендикулярно напрямку росту злитка.

Викладені властивості кристалів селеніду цинку можуть пояснюватися визначальним впливом локалізованих станів носіїв на процес поляризації під дією змінного електричного поля. Так, лінійний вид частотних залежностей діелектричної проникності і коефіцієнта діелектричних втрат в комплексній площині можна інтерпретувати в рамках запропонованого Джоншером універсального діелектричного закону, в основу якого покладено енергетичний підхід [78]. У відповідній моделі поляризація зв'язується зі стрибками носіїв заряду (електронів або іонів) по місцях, зайняття яких енергетично вигідно внаслідок створення в кристалі зовнішнього електричного поля. Локальне електричне поле, що виникає після окремого стрибка, поступово екранується в результаті подібних переміщень носіїв в навколишній області. При цьому виконується співвідношення

$$\frac{W_1}{W_2} = \frac{\chi''}{\chi'} = \operatorname{ctg}\left(\frac{n\pi}{2}\right) = \operatorname{const}, \quad (2.4)$$

в якому W_1 і W_2 – енергії, що втрачається і запасається за період електричного поля відповідно, χ' і χ'' – дійсна і уявна частини діелектричної сприйнятливості, n – деякий параметр ($0 < n < 1$). Отримані в наших експериментах значення цього параметра, як правило, знаходяться в інтервалах 0,5–0,6 або 0,7–0,8 для зразків з початкової й кінцевої частин кристалічного злитка відповідно.

Важливо вказати, що поляризація, яка описується універсальним законом, тісно пов'язана зі стрибковою електропровідністю на змінному струмі, що змінюється з круговою частотою ω як [79]

$$\sigma_{\sim}(\sigma) \sim \omega^n. \quad (2.5)$$

Згідно стрибкової моделі електропровідності [79], параметр n залежить від просторового й енергетичного розподілу локалізованих станів поблизу рівня Фермі, що беруть участь в перенесенні заряду, радіусу локалізації їх хвильових функцій, а також мультиплетності стрибків носіїв. У разі $n = 0,8$ стрибки здійснюються між парами станів. Менші значення даного параметра пов'язують зі збільшенням мультиплетності стрибків. На цій підставі наявність двох зазначених вище інтервалів значень n можна пояснити відмінностями точкових дефектів, що беруть участь в поляризації, в кристалах ZnSe з початкової і кінцевої частин кристалічного злитка. Звісно ж цілком природним є зв'язати виникнення цієї відмінності з відхиленням складу кристалу від стехіометричного, про що згадувалося на початку підрозділу. Однак знання характеру такого відхилення не дозволяє з упевненістю визначити домінуючий тип дефектів, породжених надлишковими атомами, наприклад, атомами Zn в початковій частині злитка. Причиною тому є можливість для атомів займати різні положення в кристалічній ґратці, зокрема октаедричні або тетраедричні міжвузля [80], утворювати асоціати з іншими власними дефектами [81] або

фоновими домішками, склад яких в досліджених кристалах досить широкий (див. табл. 2.2) . Остання особливість складу – характерна риса вирощених з розплаву кристалів селеніду цинку [64].

Точкові дефекти різного виду, вочевидь, породжують в забороненій зоні енергетичні рівні з різною глибиною залягання. Внаслідок цього стрибки електронів відбуваються за участю фононів і температурна залежність величин ε' і ε'' носить активаційний характер

$$\varepsilon''(\varepsilon') \sim \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \quad (2.6)$$

(k – постійна Больцмана). Досліджені кристали характеризуються декількома значеннями E_a . Це, на наш погляд, обумовлено корельованим розміщенням в кристалічній ґратці дефектів, яке є енергетично вигідним внаслідок породження дефектами електричних і пружних полів, а також з інших причин. Окремим парам корельовано розміщених дефектів відповідають свої значення E_a , однакові для температурних залежностей обох частин ε^* . Разом з тим, як зазначалося вище, є певна розбіжність цих значень. Причому для коефіцієнта діелектричних втрат характерні порівняно великі значення E_a . Одна з можливих причин такої відмінності полягає в активації переходів електронів в зону провідності з підвищенням температури. Це викличе збільшення вкладу в дійсну частину діелектричної проникності електропровідності за участю вільних носіїв. Величина внеску виражається співвідношенням [43]

$$\varepsilon''_{\sigma} = \frac{\sigma}{\varepsilon_0 \omega}, \quad (2.7)$$

в якому ε_0 – електрична постійна, σ – питома електропровідність. Згідно з останнім співвідношенням, енергія активації ε''_{σ} є, по суті, енергією активації питомої електропровідності. З нашими міркуваннями узгоджується спостереження різними авторами широкого спектру енергій активації σ на постійному струмі на нелегованих кристалах ZnSe n-типу [82, 83].

Ключову роль у виникненні анізотропії діелектричних властивостей досліджених кристалів, на нашу думку, відіграють термопластичні напруження. Їхнє утворення визначається умовами в області фронту кристалізації і є типовим для вирощуваних з розплаву кристалів $A^{III}B^V$ [84] і $A^{II}B^{VI}$ [85, 86]. Ці напруження мають осьову симетрію, вісь якої колінеарна напрямку росту кристалічного злитка. Істотно, що максимальних величин термопластичні напруження досягають саме в початковій і кінцевій частинах злитка [85, 86]. Дана особливість напружено-деформованого стану злитка добре узгоджується з видом координатної залежності відношення $\epsilon'_{\parallel}/\epsilon'_{\perp}$ для досліджених нами кристалів (див. рис. 2.31). Можливо, роль напружень в анізотропії поляризації пов'язана з утворенням переважних напрямків для точкових дефектів, між якими відбуваються стрибки носіїв. Однак з'ясування цього питання, як і детальне дослідження анізотропії діелектричних властивостей кристалів ZnSe, потребує подальших досліджень.

Отже діелектричні властивості кристалів селеніду цинку в низькочастотній області істотно залежать від положення кристала щодо початку кристалізації злитка. Поляризація кристалів пов'язана зі стрибками носіїв заряду між локалізованими станами, породженими точковими дефектами структури. Визначальний вплив на виникнення таких дефектів надають відхилення складу від стехіометричного, наявність фонових домішок і термопластичних напружень, які в сукупності є характерними особливостями вирощуваних з розплаву кристалів.

2.2.3.2. Властивості легованих кристалів

Впродовж останнього десятиліття різко зріс інтерес до легованих Cr кристалів сімейства $A^{II}B^{VI}$ як активних середовищ лазерів середнього ІЧ діапазону [87]. У зв'язку з цим особливого значення набули дослідження оптичної однорідності зазначених матеріалів [88, 89], а також впливу на них

електричного поля як способу накачування лазерів [90]. Можливість такого накачування, очевидно, зумовлюється електричними властивостями кристалів, залежними від дефектів їх структури і неоднорідностей. Добре відомий зв'язок цих особливостей структури з методом і умовами вирощування 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 [1]. Однак для цього способу вирощування є характерним відхилення складу кристала від стехіометричного, що змінюється по мірі переміщення фронту кристалізації [73]. Ця особливість складу, природно, визначально впливає на систему власних дефектів в кристалі. До того ж при нормальній температурі зазначені дефекти можуть утворювати асоціати один з одним і з легуючими домішками [81], 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 підрозділі викладено результати дослідження діелектричних властивостей нелегованих кристалів ZnSe, вирощених зазначеним методом в аналогічних умовах з тієї ж сировини. Зразки також були виготовлені з різних частин кристалічного злитка такого ж розміру. Отримані в цьому дослідженні залежності дійсної ϵ' і уявної ϵ'' частин діелектричної проникності ϵ^* зразків від їх положення в злитку, а також частоти електричного поля порівнюються в цьому підрозділі з аналогічними даними для легованих кристалів.

Метод й умови вирощування досліджених кристалів, склад фонових домішок, що містяться в них, а також особливості виготовлення зразків і вимірювання частин їхньої діелектричної проникності описані в попередньому підрозділі. Тут же відзначимо, що легування кристалів здійснювалося

введенням в шихту оксиду хрому Cr_2O_3 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 $(1,5 \dots 3,2) \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, який є оптимальним з точки зору створення лазерів на основі кристалів ZnSe:Cr [91]. Легування не змінило n-тип електропровідності, характерний для вирощених з розплаву кристалів селеніду цинку [92].

Відмінною рисою вирощених з розплаву, але нелегованих кристалів ZnSe є істотна залежність величин ϵ' і ϵ'' не тільки від частоти електричного поля, але також від положення зразка в кристалічному злитку. Ці залежності для орієнтації електричного поля f перпендикулярно напрямку роста кристалічного злитка показані на рис. 2.32. З нього видно, що при фіксованій частоті поля з переходом від зразка до зразка, як правило, змінюються обидві частини ϵ^* .

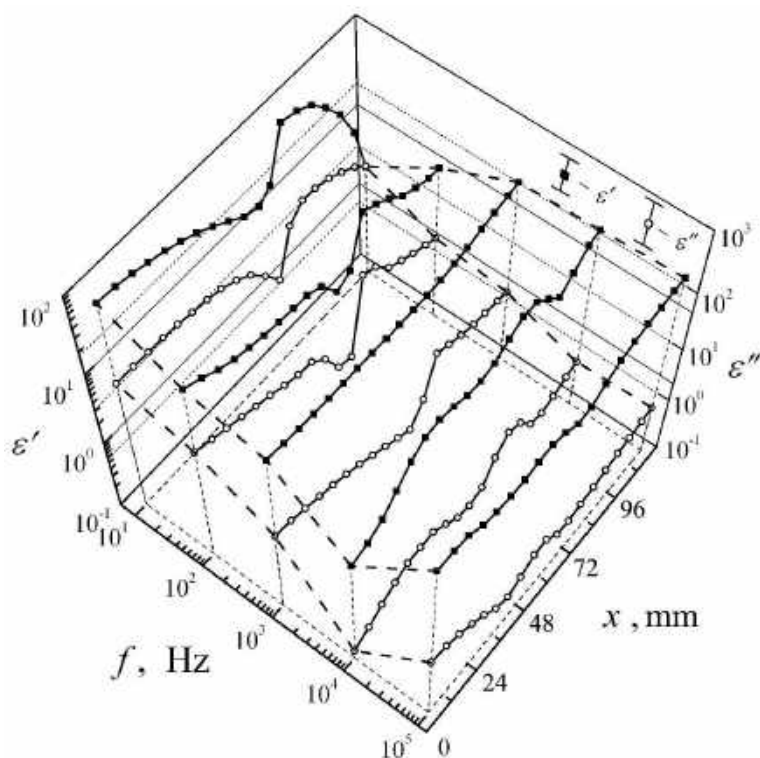


Рис. 2.32. Залежність дійсної ϵ' і уявної ϵ'' частин діелектричної проникності кристалів ZnSe від їхнього положення від початку кристалічного злитка, виміряні за різних частот електричного поля.

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. 2.33. Як бачимо, 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 ($\varepsilon'=9$ [40]). 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. 2.32 і 2.33). Важливо також, що зазначена складова істотно менше, ніж у нелегованих кристалів.

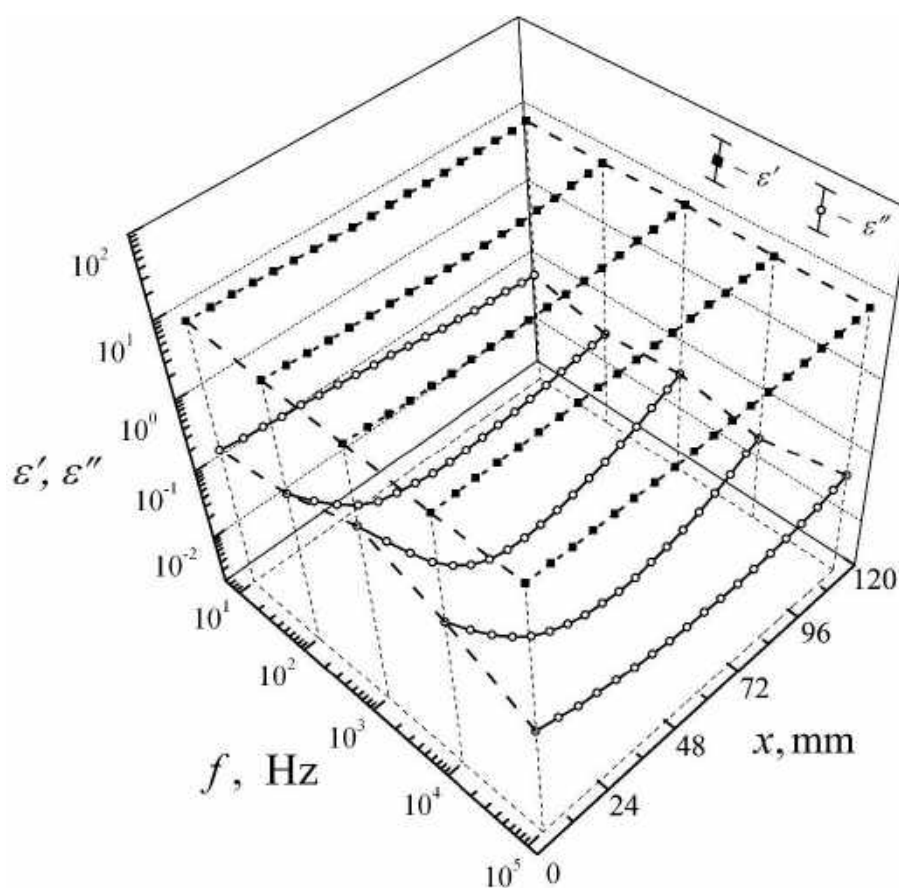


Рис. 2.33. Залежність дійсної ε' і уявної ε'' частин діелектричної проникності кристалів ZnSe:Cr від їхнього положення від початку кристалічного злитка, виміряні за різних частот електричного поля

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. 2.34. На малюнку також показані аналогічні дані для нелегованих кристалів ZnSe. Видно, що нелеговані та леговані кристали об'єднує 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.

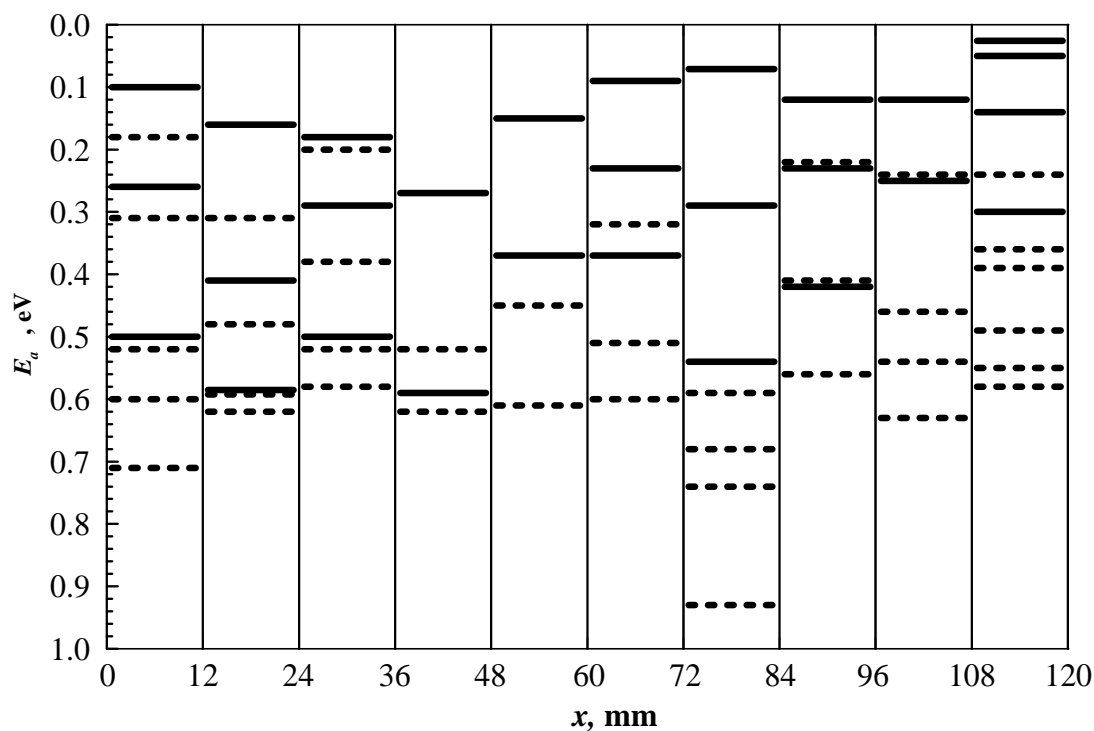


Рис. 2.34. Діаграма енергій активації уявної частини діелектричної проникності кристалів ZnSe і ZnSe:Cr (пунктирні і суцільні відрізки відповідно), розташованих на різній відстані від початку кристалічного злитка ($f=1$ кГц).

Важлива властивість нелегованих кристалів ZnSe (див. попередній підрозділ) полягає в анізотропії величин ε' і ε'' , при якій відношення кожної з них для напрямків колінарного 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 кристалам. Однак в останньому випадку зазначені відношення в значно меншій мірі залежать від положення зразка в зливку. Це видно з рис.

2.35, 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 [91] 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 [98], 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, значно впливає ще один фактор. Йдеться про існування в оточенні асоціатів дефектів фізичних полів, які виникли при росту кристала і впливають на склад, а також стан дефектів. В результаті зазначені набори E_a відображають

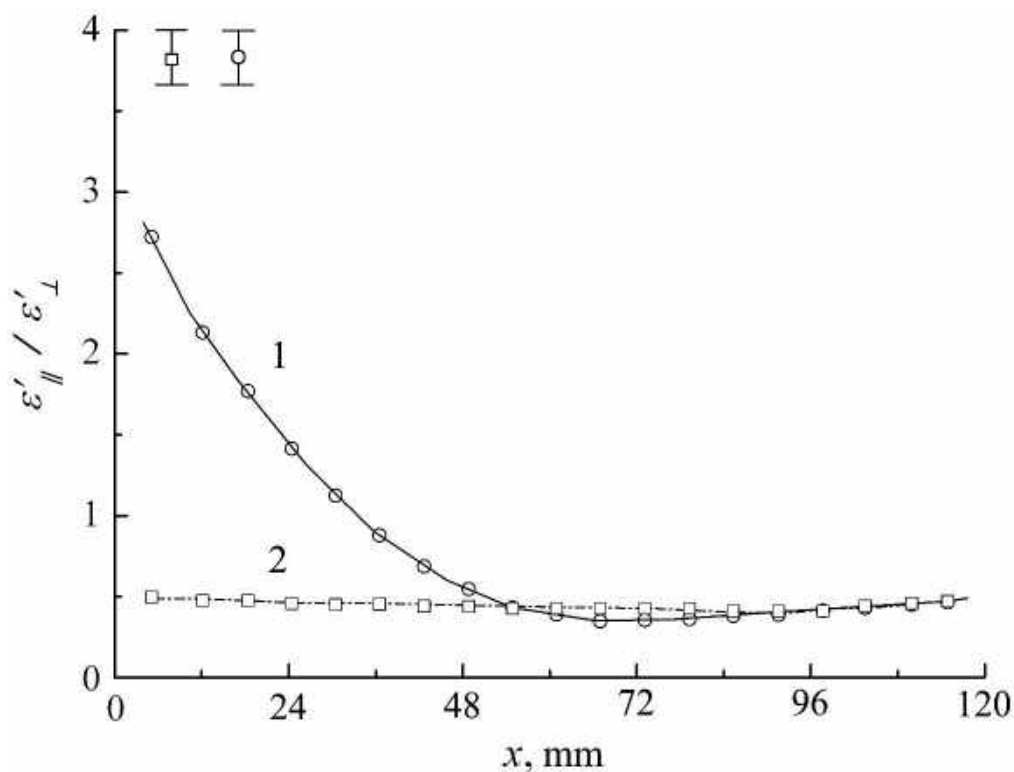


Рис. 2.35. Залежність відношення дійсної частини діелектричної проникності кристалів $\frac{\epsilon'_{||}}{\epsilon'_{\perp}}$ ZnSe (1) і ZnSe: Cr (2) від їх положення від початку кристалічного злитка, виміряні при частоті електричного поля 10 кГц. Величинам $\epsilon'_{||}$ і ϵ'_{\perp} відповідають орієнтації електричного поля паралельно і перпендикулярно напрямку росту злитка.

умови утворення домінуючих дефектів в окремому зразку. На користь останнього припущення свідчить спостереження в вирощених з розплаву кристалах ZnSe термічної нестабільності глибоких енергетичних рівнів, породжених центрами захоплення носіїв заряду об'ємної природи [82]. Це явище полягає в монотонному 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. Їх природа і, зокрема, роль в

реконструкції асоціатів дефектів в кристалах $A^{II}BVI$ є, на наш погляд, предметом окремого дослідження.

Таким чином, легування атомами Cr з концентрацією 10^{18} cm^{-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.

2.3. Електрофізичні властивості полікристалів ZnSe, отриманих хімічним осадженням з газової фази

Крім монокристалів ZnSe, в оптичному приладобудуванні широко використовуються й полікристали цієї сполуки. До теперішнього часу найбільш перспективним є метод отримання полікристалів хімічним осадженням з газової фази (CVD-метод [93]), так як матеріали, вирощені таким методом, мають високу оптичну якість [64]. Важливим структурним параметром, пов'язаним з механічними, оптичними, а також електрофізичними властивостями полікристалів, як відомо, є характерний розмір зерна. Вважається що цей параметр, взаємна орієнтація кристалітів та їх границі є основними структурними особливостями таких матеріалів. Однак, для полікристалів типові також структурні неоднорідності, властиві монокристалам, а саме: точкові й двовимірні дефекти всередині зерен, нестехіометричність складу. Слід зазначити, що полікристали можуть містити залишкові механічні напруження. Правда, розподіл цих напружень в об'ємі зразків ZnSe, отриманих CVD-методом, має свої особливості, що виявляється в поляризованому світлі.

З огляду на наведені вище результати, можна припустити, що двовимірні дефекти структури, будучи невід'ємною рисою полікристалів, істотно впливають на електрофізичні властивості досліджених полікристалів ZnSe.

Добре відомо, що однорідний нагрів кристала обумовлює протікання електричного струму в зовнішньому колі або внаслідок термодеполаризації [94], або піроефекта [95]. В особливих випадках піроелектрика має штучну природу, так як визначається анізотропним обмеженням в деяких кристалографічних напрямках термічної деформації кристала, що відноситься до одного з 10 п'єзоелектричних класів без полярного напрямку [96]. Анізотропне обмеження термічної деформації може природним чином виникнути в полікристалах, вирощених в істотно нерівноважних умовах, наприклад при хімічному осадженні з газової фази. Це пов'язано з різницею напружено-деформованих станів і орієнтацій сусідніх кристалітів, що зумовлено їхнім анізотропним тепловим розширенням. Істотно, що для вирощених в зазначених умовах полікристалів, наприклад ZnSe [97], характерна наявність переважаючих орієнтувань кристалітів (текстури), що визначають п'єзоелектричні властивості цих матеріалів. З огляду на все це, можна було очікувати, що однорідний нагрів матиме особливий вплив на діелектричний відгук таких полікристалів.

Досліджеі нами полікристали ZnSe були вирощені CVD-методом при різних умовах газофазового синтезу (величині пересичення реагентів в газовій фазі, температурі й загальному тиску в реакційній зоні), що визначили їхню структуру і склад власних дефектів. На рис. 2.36 наведено зображення одного з досліджених полікристалів в лінійно поляризованому світлі. Зауважимо, що кристали даного з'єднання, будучи п'єзоелектриком, не мають полярного напрямку [77, 98]. Зразкам надали форму диска ($\varnothing = 30$ мм, $d = 3$ мм), зорієнтувавши їхні площині перпендикулярно напрямку росту полікристала. Електродами служили шари евтектики In–Ga, нанесені на ці площини. Вимірювання діелектричної проникності ϵ' і коефіцієнта втрат ϵ'' зразків виконували ємнісним методом при швидкості нагріву й охолодження 1 К/хв.

Встановлено, що відмінною рисою досліджених полікристалів є значна різниця температурної залежності їхніх діелектричних сталих, виміряних при нагріванні і охолодженні. Рис. 2.37 ілюструє види температурної залежності коефіцієнта втрат зразків ZnSe. Зауважимо, що зміни з температурою ε' тих же зразків якісно подібні наведеним. Звертає на себе увагу наявність в цих залежностях одного або двох максимумів, які спостерігаються лише при нагріванні. Відповідні їм температури не змінюються з частотою електричного поля. Важливо також, що залежності $\varepsilon'(T)$ і $\varepsilon''(T)$, виміряні при повторних

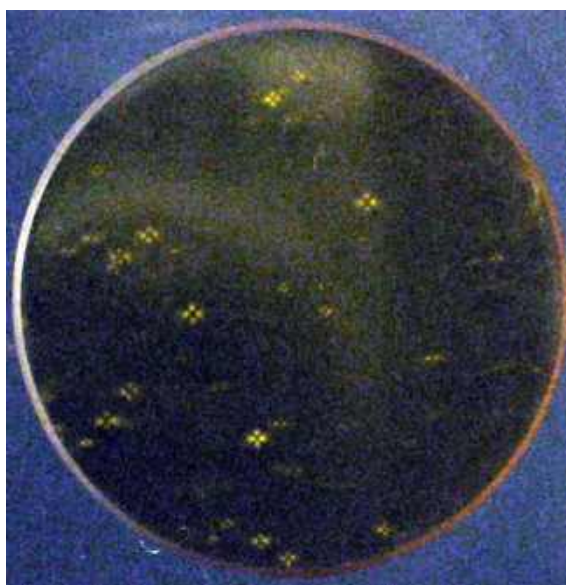


Рис. 2.36. Зображення полікристалу ZnSe в поляризованому світлі при схрещених аналізаторі і поляризаторі.

нагріванні й охолодженні, практично збігаються з такими, що відповідають першому охолодженню. Відновлення початкових температурних залежностей зазначених сталих, отриманих при нагріванні, для різних зразків тривало від кількох діб до кількох тижнів. Однак цей процес багаторазово прискорювався при впливі на зразок білого світла ($\varphi = 80 \text{ мВт/см}^2$).

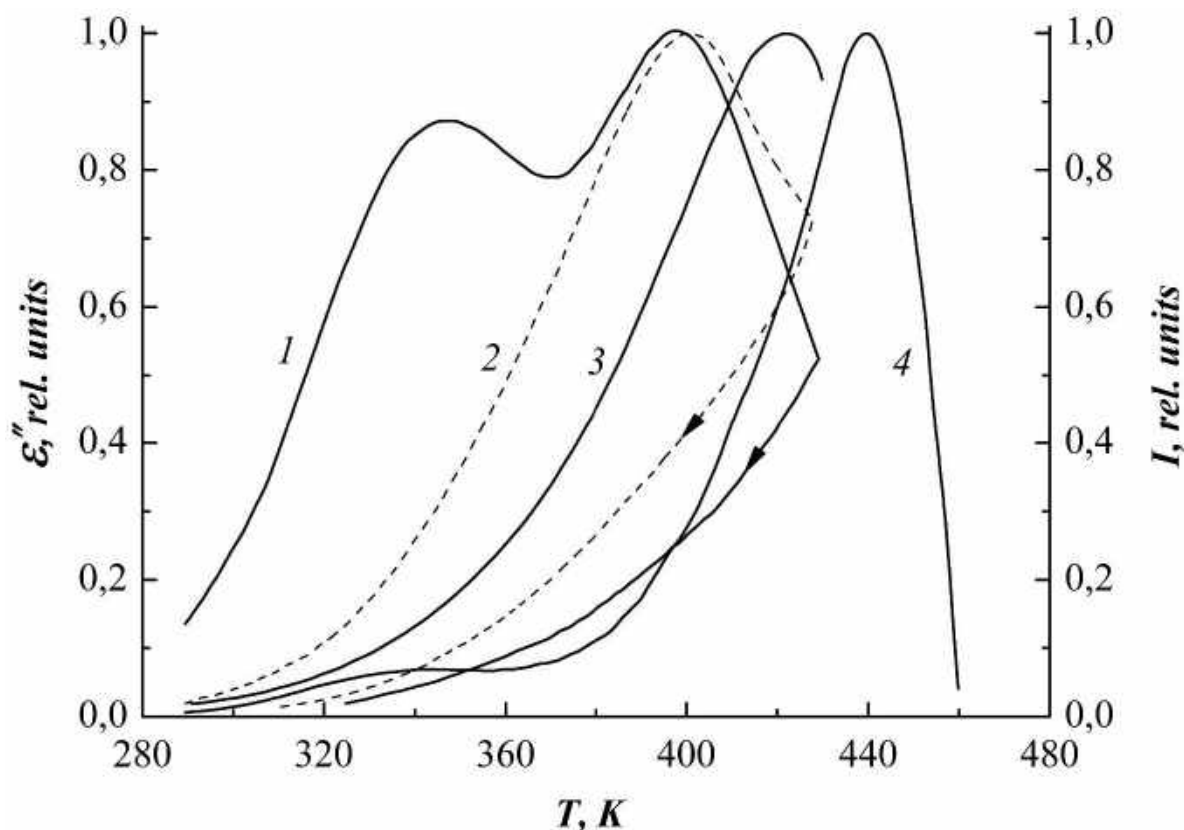


Рис. 2.37. Основні види температурної залежності коефіцієнта втрат зразків полікристалічного ZnSe.

Так, на рис. 2.38а–в показано еволюцію температурних залежностей коефіцієнта втрат досліджених зразків при витримці їх у темряві від 1 до 7 діб. З малюнка видно, що з часом максимальна величина ε'' зменшується. При цьому змінюється характер залежності $\varepsilon''(T)$. Однак вже після витримки зразка на світлі протягом доби спостерігається відновлення характеру залежності (Т), а при більшому часу витримки - і величина ε'' зразків (рис. 2.39).

Описану поведінку ε' і ε'' можна пояснити термодеполарізацією досліджених полікристалів. Її відмінною рисою є природний характер, який розуміється в сенсі відсутності попереднього впливу на зразок поляризуючого електричного поля. Роль такого поля в полікристалах, по всій видимості, грає внутрішнє електричне поле п'єзоелектричної природи, що виникає при рості полікристала в істотно нерівноважних умовах. Саме з умовами росту пов'язане

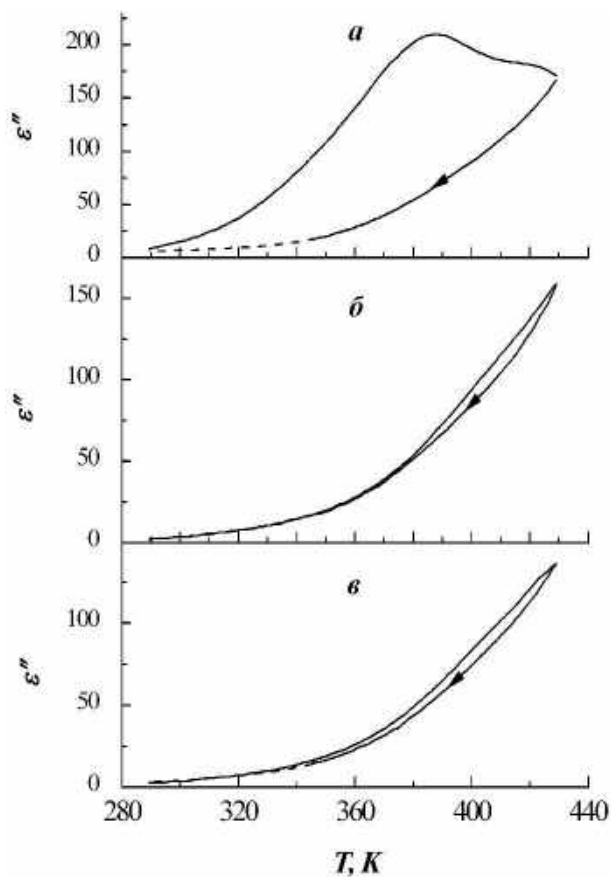


Рис. 2.38. Температурна залежність коефіцієнта втрат полікристалічного ZnSe в темряві з часом (а – початкове вимірювання, б – через 1 добу, в – через 7 діб).

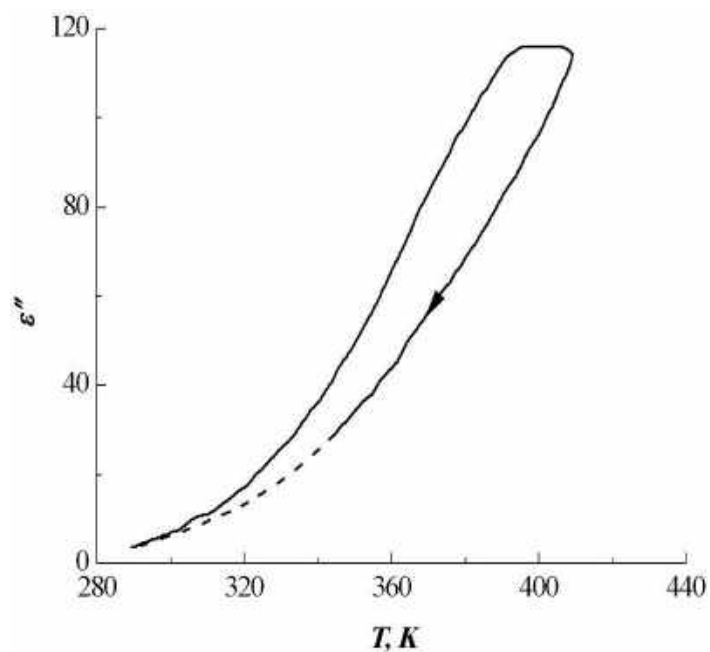


Рис. 2.39. Відновлена температурна залежність коефіцієнта втрат зразка полікристалічного ZnSe після витримки на денному світлі протягом доби.

формування п'єзоелектричної текстури, що відзначалася вище, і особливого напружено-деформованого стану полікристалічної пластини. Необхідно вказати, що припущення про тісний зв'язок максимумів залежностей $\varepsilon'(T)$ і $\varepsilon''(T)$ з термодеполарізацією безпосередньо підтверджується спостереженням електричного струму в зовнішньому колі при однорідному нагріванні тих же зразків (див. рис. 2.37, крива 4).

В результаті тривалого зберігання внутрішнє електричне поле в зразку, природно, екранується носіями заряду, захопленими на пастки. Повільний характер їх заповнення і відповідно тривалість відновлення початкових кривих $\varepsilon'(T)$ і $\varepsilon''(T)$ визначаються високим коефіцієнтом електроопору ρ зразків (див. табл. 2.5). Зростання концентрації носіїв струму при фотозбужденні сприяє прискоренню цього процесу. Пастки в досліджених полікристалах, мабуть, мають донорну природу і породжені власними дефектами структури. На користь цього свідчить факт електронної електропровідності кристалів ZnSe, що не піддавалися спеціальній обробці або легуванню [99], а також характерний для полікристалів халькогенідів цинку, отриманих CVD-методом, визначальний вплив на дефекти структури відхилень складу від стехіометричного [1].

Таблиця 2.5

Електричні параметри полікристалів ZnSe.

№ зразка	2	4	1	3
l_o , мкм	50	120	140	180
ρ , $\times 10^9$ Ом·см	5,3	4	220	5,6
E_a , еВ	0,41	0,35	$\approx 0,4$ 0,15	0,34
ω_s , $\times 10^{-8}$ с $^{-1}$	270	34	$\approx 0,03$ 34	7,8
ε'	13,7	23,8	9,70	10,8
ε''	5,4	36	0,50	9,6

Спостереження в температурних залежностях ε' і ε'' одного або двох чітко виражених максимумів дає підстави пов'язувати термодеполарізацію зразків з пастками одного або двох сортів відповідно. Це може бути підтверджено поданням зазначених залежностей в координатах $\ln \varepsilon''(\varepsilon') - 1/T$, що традиційно використовуються в термоактиваційному аналізі [101] при визначенні частотного фактора й енергії активації E_a процесів різної природи. На малюнку 2.40 показано типові для досліджених полікристалів температурні залежності діелектричних втрат в зазначених координатах. Як бачимо, початкові (тобто більш низькотемпературні) ділянки максимумів мають лінійний характер, що підтверджує висловлене припущення. Визначені по початковій ділянці залежностей параметри ω_0 і E_a для кривих $\varepsilon''(T)$ (методом Гарліка-Гібсона [101])

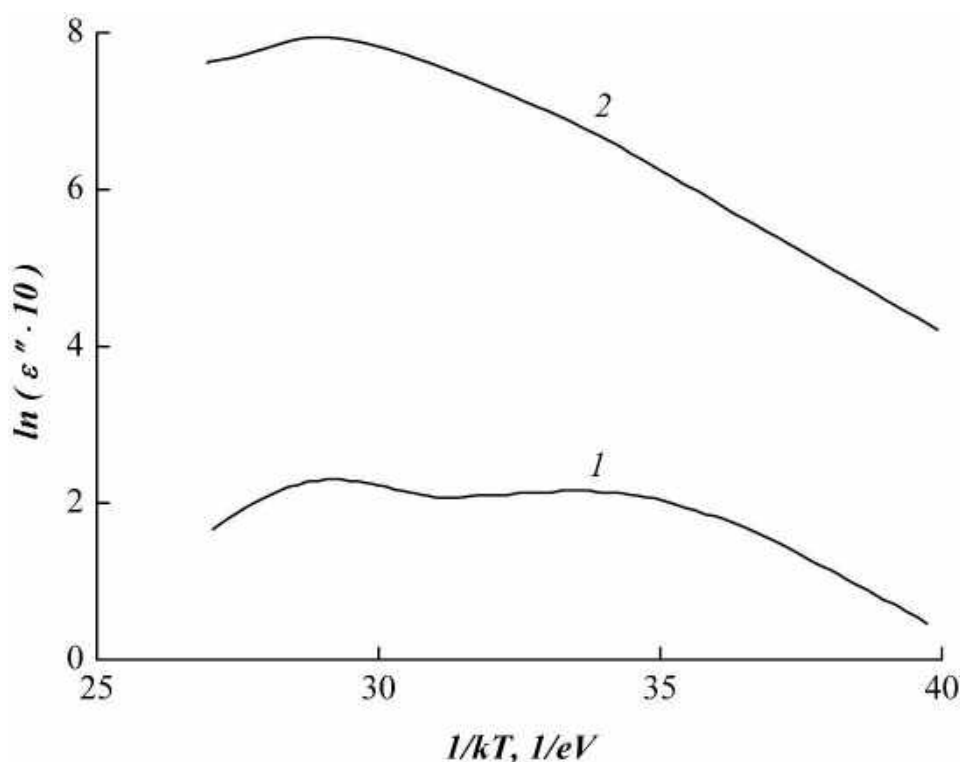


Рис. 2.40. Температурні залежності коефіцієнта втрат зразків полікристалічного ZnSe в арреніусівських координатах.

а також виміряні незалежно діелектричні постійні йі характерний розмір ℓ_0 кристалітів досліджених зразків наведено в табл. 2.5. Ці дані свідчать про відсутність кореляції між ℓ_0 і електрофізичними параметрами. Останнє, на наш погляд, пояснюється визначальним впливом відхилень складу від стехіометричного на електрофізичні властивості зразків, але не на характерний розмір кристалітів. Необхідно зазначити, що для одного й того ж зразка значення параметрів ω_3 і E_a , як правило, близькі між собою в разі використання для їх визначення температурних кривих струму і діелектричної проникності, але відрізняються на 30 ... 55% для інших пар кривих. Причина цього, на нашу думку, є предметом подальшого дослідження. Зауважимо також, що отримані значення E_a (див. табл. 2.5) узгоджуються з відомим [102] енергетичним положенням пасток електронів в кристалах селеніду цинку.

Таким чином, однорідний нагрів викликає характерні зміни діелектричних постійних досліджених полікристалів ZnSe, обумовлені їхньою термодеполаризацією. Це явище визначається особливим напружено-деформованим станом, сформованим при зростанні полікристалів в істотно нерівноважних умовах. Оскільки подібні умови все частіше використовуються при вирощуванні різних полікристалів [103], то є підстави вважати, що поляризація зазначеної природи досить широко поширена. Врахування її впливу, безумовно, важлива з точки зору коректної інтерпретації результатів вимірювання температурної залежності електрофізичних параметрів полікристалів тими чи іншими методами. З іншого боку, обумовлена особливим напружено-деформованим станом термодеполаризація полікристала може використовуватися для вивчення стану системи електрично активних дефектів, що не змінений зовнішнім впливом при використанні поширених методів термодеполаризаційного аналізу.

2.4. Структура і морфологія поверхні покриттів WC, отриманих іонно-плазмовим методом

У попередньому підрозділі показано, що вирощування в істотно нерівноважних умовах обумовлює формування особливого напружено-деформованого стану полікристалів ZnSe, який має визначальний вплив на електрофізичні властивості цих матеріалів. У зв'язку з цим представляло інтерес дослідити вплив істотно нерівноважних умов формування на структуру, електрофізичні властивості та морфологію поверхні полікристалів карбіду вольфраму (WC).

Карбід вольфраму давно привертає увагу дослідників своїми унікальними фізичними властивостями. У практичному плані особливе значення мають високі твердість і зносостійкість цього матеріалу [104]. Однак як при вивченні фізичних властивостей, так і при практичному застосуванні WC виникають істотні труднощі, зумовлені комбінованим ковалентно-металево-іонним типом зв'язку атомів цього матеріалу [105]. 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 [104]. 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, що поліпшують їх технічні характеристики. З цієї причини існує підвищений інтерес до нових методів формування шарів WC на металевих підставах.

У Харківському Національному аерокосмічному університеті ім. М.Є. Жуковського «ХАІ» розроблено і реалізовано в дослідній установці

метод формування багатокомпонентних, багат шарових покриттів шляхом розпилення численних катодів-мішеней, виготовлених з окремих компонентів покриття [106]. Істотно, що управління технологічними параметрами процесу осадження покриття дозволяє контролювано змінювати в широких межах його склад, середню енергію і щільність потоку осаджених іонів і атомів [107]. Важливо, що процес осадження зазначених частинок є істотно нерівноважним. Все це дозволяє формувати покриття заданого складу, включаючи градієнтні, які знаходяться в різних фазово-структурних станах. Тому нашою метою є експериментальне дослідження кристалічної структури, морфології і електрофізичних властивостей покриттів WC конденсованих зазначеним вище методом на підкладки з різних сплавів.

Досліджені покриття були виконані шляхом розпилення безлічі катодів-мішеней, виготовлених з чистих вольфраму (ВА 99.95) і вуглецю (графіт спектроскопічний ОСЧ-73). Товщина покриттів становила 4-9 мкм. Осадження проводилося зі швидкістю 0,5 мкм/год на ділянки підкладок розміром 10×40 мм 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) [108]. Ця програма використовувалася також для обробки рефлексів (200) і (400) при визначенні мікроструктури покриття. З метою віднімання інструментальної складової напівширини тих же рефлексів були отримані два дифракційних рефлекси 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 [109]. 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 текстури послаблюється рефлекс випромінювання від площини (111). Це характерно для покриттів, осаджених на підкладку як з бронзи, так і зі сталі (аустеніту) (рис. 2.41 і 2.42 відповідно). Важливо, що у 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 застосовували Williamson-Holl – метод, заснований на отриманні для різних рефлексів залежності, що зв'язує величини D і ε . Причому в координатах β [нм⁻¹] і Q [нм⁻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 вказаної прямої використовувалися 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.

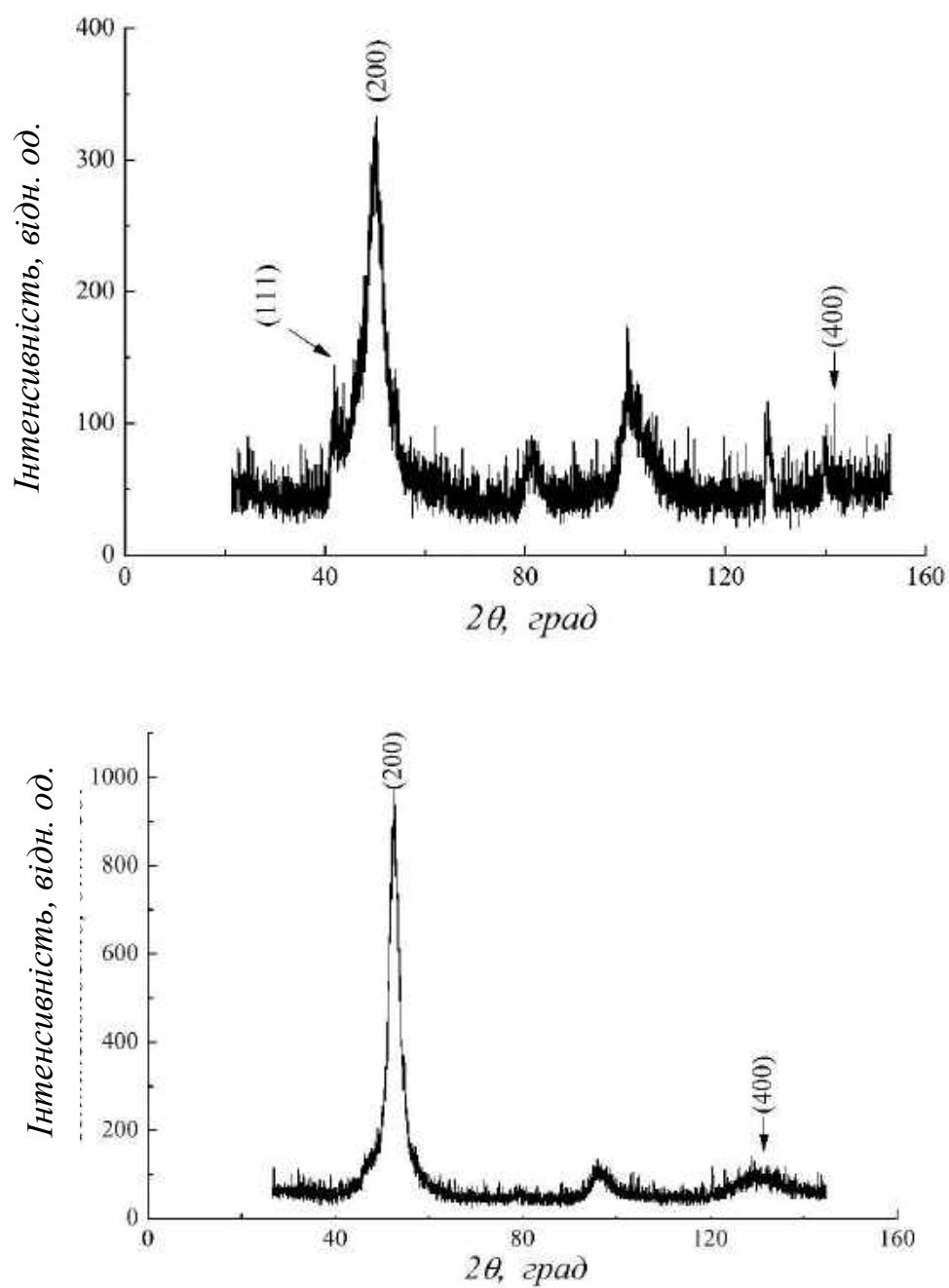


Рис. 2.41. Дифрактограми покриттів WC товщиною 4,7 мкм (а) і 8,8 мкм (б), осаджених на підкладках з бронзи.

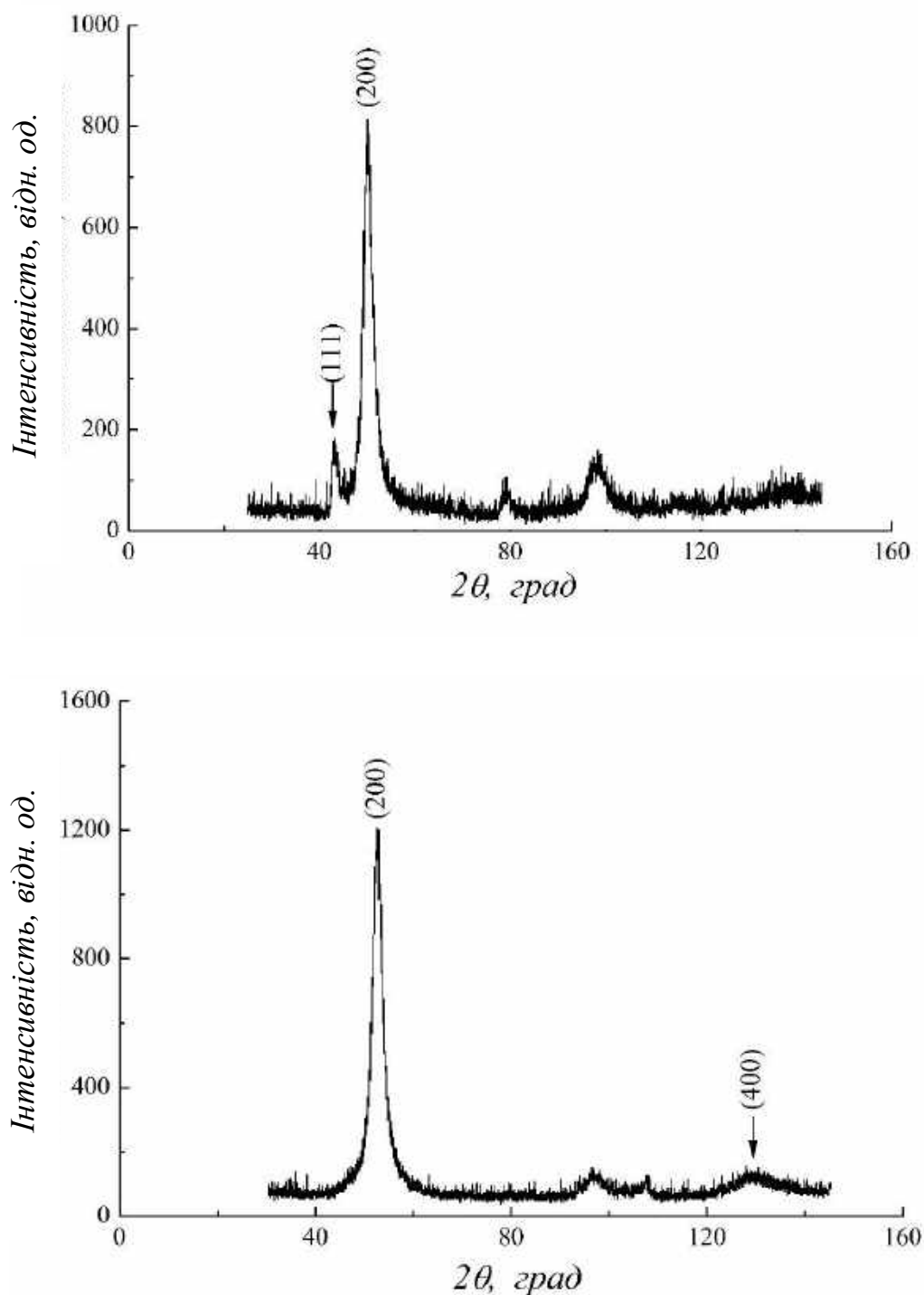
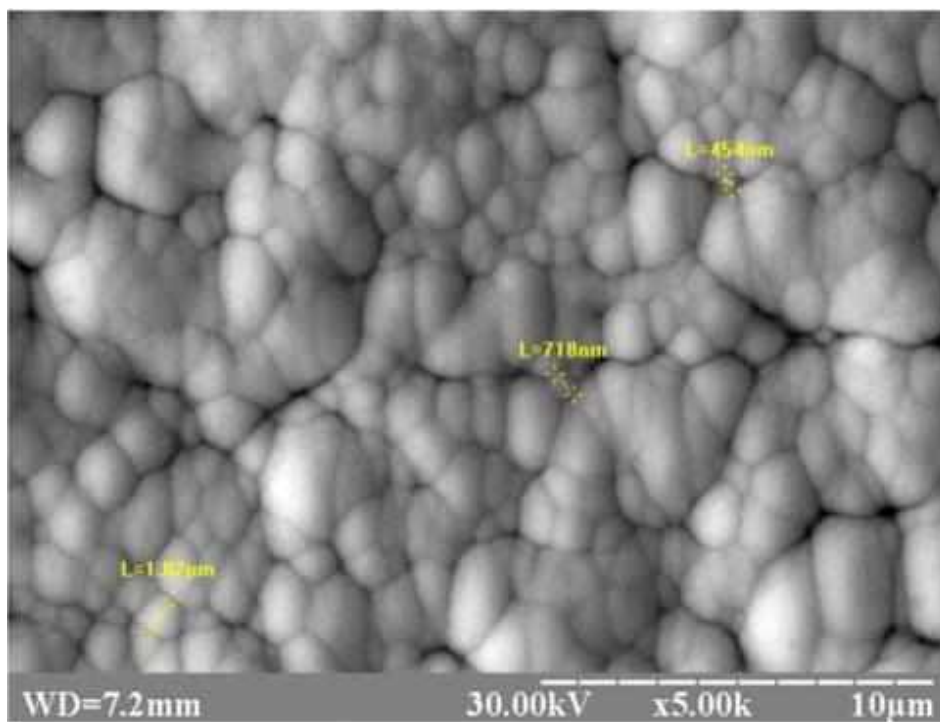


Рис. 2.42. Дифрактограми покриттів WC товщиною 4,7 мкм (а) і 8,8 мкм (б), осаджених на підкладках зі сталі.

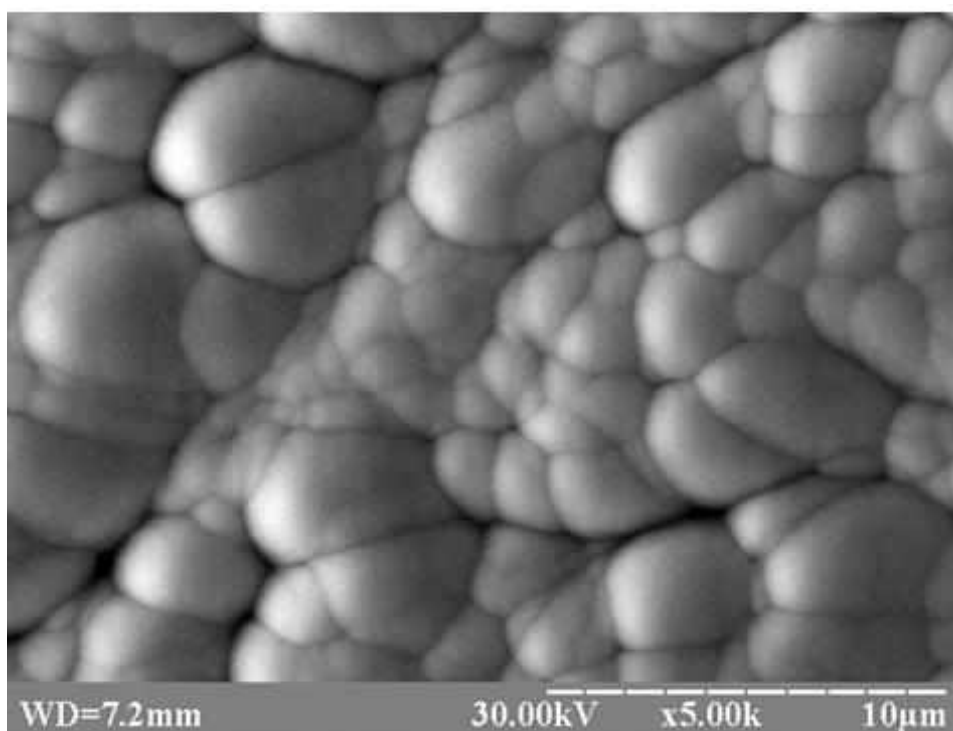
Суттєвою особливістю досліджених покриттів є вплив на морфологію їхньої поверхні цілого ряду чинників: віддаленості вибраної ділянки від краю підкладки, її матеріалу та шорсткості. Причому численними дослідженнями

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 щодо краю підкладки. Зображення різних ділянок поверхні досліджених покриттів показані на рис. 2.43. Як бачимо, в морфології всіх ділянок виявляються кристаліти різних розмірів. Однак для ділянок з центральної частини підкладки характерні менші кристаліти.

Електрофізичні властивості зразків карбіду вольфраму, отриманого у вигляді об'ємних зразків або шарів, досліджені в порівняно малій кількості робіт [104]. Разом з тим такі дослідження становлять безсумнівний як науковий, так і практичний інтерес. Зазначеним вище оригінальним методом нами досліджувався розподіл уздовж довжини підкладки електроопору R системи покриття WC – підкладка. Отримані розподілу R показано на рис. 2.44. 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. 2.44).

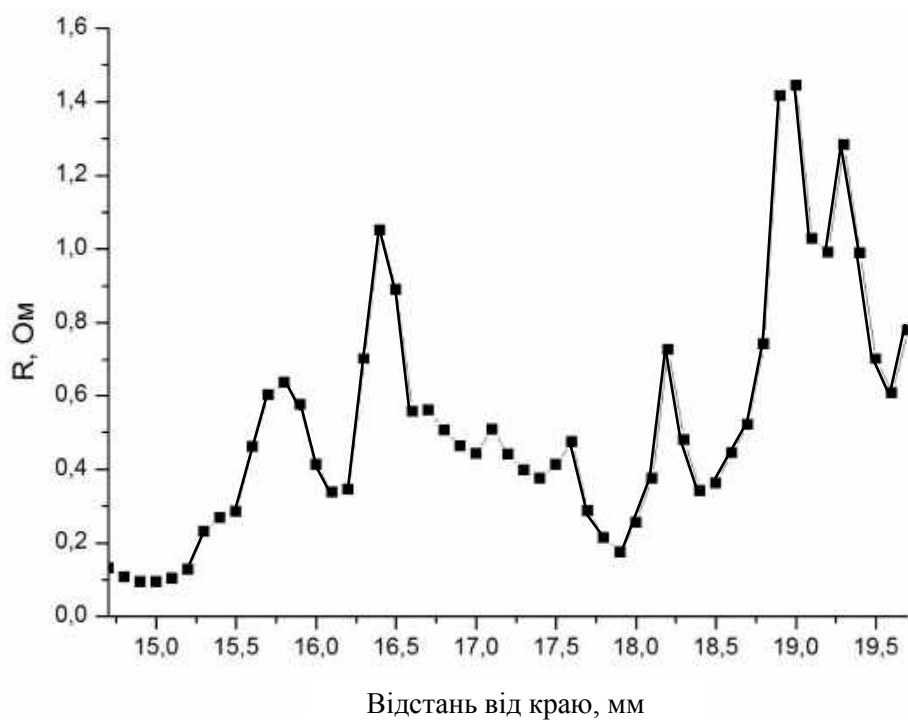


а

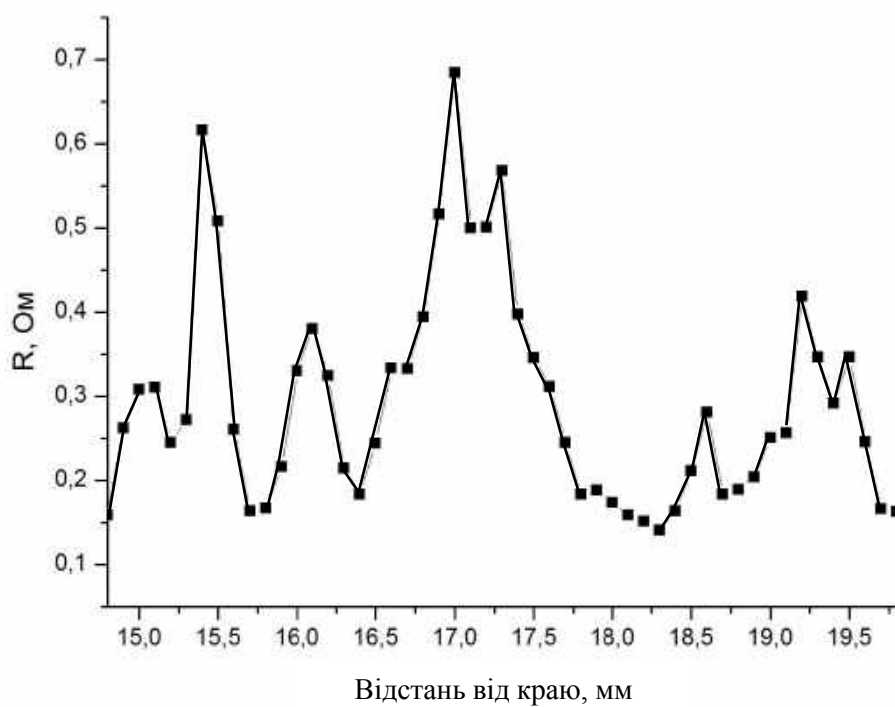


б

Рис. 2.43. Мікрофотографії типових ділянок поверхні покриттів WC на підкладці з бронзи, розташованих в її центрі (а) і поблизу кромки (б).



а



б

Рис. 2.44. Розподіл по довжині підкладки електроопору системи шар WC – підкладка, типове для шару, нанесеного на бронзову (а) і сталеву (б) підкладку.

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 в процесі як її попереднього очищення, так і при формуванні покриття. Закономірності такої взаємодії, очевидно, визначаються середньою енергією іонів, щільністю їх потоку поблизу підкладки, її температурою і іншими факторами. Це припущення підтверджує, як відзначалося вище, наявність в покриттях WC текстури, що, згідно з [107], 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 представляє 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 карбїду вольфраму. Покриття містять наноблоки з характерним розміром 30 нм і мають текстуру, яка спостерігається на більш товстих покриттях. Відзначено, що морфологія покриттів дуже чутлива до складу матеріалу підкладки, якості обробки її поверхні, а також енергії іонів при підготовці поверхні до процесу формування покриття. Електроопір системи покриття – підкладка характеризується великомасштабною неоднорідністю. Отримані дані дозволяють зробити висновок про те, що завдяки осадженню покриттів карбїду вольфраму в істотно нерівноважних умовах є широкі можливості управління дефектною структурою і відповідно фізичними властивостями цих матеріалів.

РОЗДІЛ 3. ОПТИЧНІ ТА ФОТОДІЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ КРИСТАЛІВ

У попередньому розділі розглянуто питання, пов'язані в основному з впливом дефектів структури і неоднорідності різної природи на електричні властивості кристалів $A^{II}B^{VI}$. Разом з тим не менший науковий і практичний інтерес представляє дослідження впливу власних дефектів і домішок на оптичні та фотодіелектричні властивості цих кристалів. Адже кристали $A^{II}B^{VI}$ широко застосовуються в приладах оптики і оптоелектроніки. З іншого боку, застосування методів дослідження кристалів, що засновані на впливі на електронну підсистему світла та (або) електричного поля дозволяє отримати додаткову інформацію про точкові дефекти структури в кристалах.

3.1. Вплив електронних пасток на термолюмінесценцію кристалів ZnSe

Власні дефекти структури, зумовивши появу локалізованих станів носіїв заряду, очевидно, можуть мати визначальний вплив не тільки на діелектричні (як це показано вище), але також на оптичні властивості кристалів. У зв'язку з цим становило інтерес дослідити термолюмінесценцію кристалів ZnSe як явище, тісно пов'язане з переходом зразка в рівноважний стан за допомогою рекомбінації носіїв за участю їх локалізованих станів.

Ці дослідження виконували на 10 зразках розміром $15 \times 10 \times 2$ мм, виготовлених з різних частин кристалічних злитків. Основними критеріями відбору зразків були висока оптична якість (включаючи однорідність) і високий електроопір ($>10^{12}$ Ом·см) при кімнатній температурі. Поміщений в кріостат зразок опромінювали інтегральним випромінюванням рентгенівської трубки БХВ-7 з Re антикатодом (20 кВ, 25 мА, $L = 130$ мм) через берилієве вікно. Для

реєстрації світіння зразка одночасно використовували інтегральний і спектральний оптичні канали. У разі використання інтегрального каналу все випромінювання люмінесценції фокусувалося на фотокатод фотоелектронного помножувача ФЕП-106, що володіє високою спектральною чутливістю в області 350 ... 820 нм. У той же час спектральна реєстрація люмінесценції здійснювалася за допомогою монохроматора МДР-2 в комплекті з зазначеним фото помножувачем і приладом того ж типу ФЕП-83, що характеризується високою спектральною чутливістю в області 600 ... 1200 нм. Для визначення енергетичного спектру центрів застосовувався як традиційний метод термолюмінесценції TLS, так і метод фракційної термолюмінесценції FTLS. При цьому точність вимірювання енергетичного положення центрів становила $\pm 0,002$ еВ.

На рис. 3.1 наведено криві TLS досліджених зразків, що характеризуються

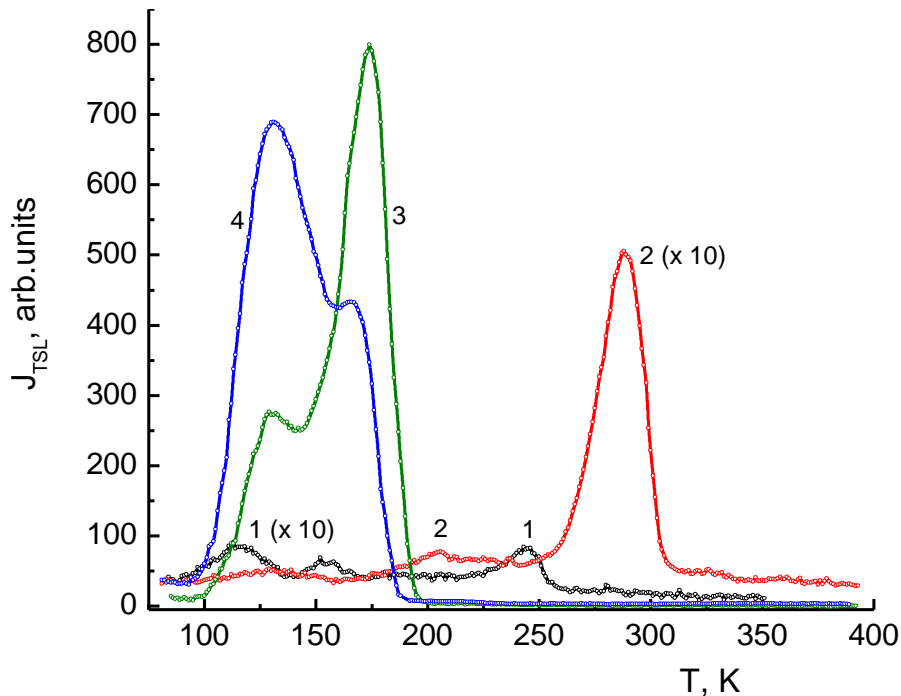


Рис. 3.1. Криві TSL чотирьох зразків після впливу рентгенівським випромінюванням протягом 20 хв при 85 К.

найбільшими взаємними відмінностями. Відзначимо в цьому зв'язку, що в будь-якій з таких кривих спостерігаються одні і ті ж максимуми. Однак їх висота при порівнянні окремих зразків може відрізнятись в кілька разів. Спектр енергій активації електронних пасток E_m був визначений методом фракційної термолюмінесценції для семи найбільш інтенсивних максимумів TLS.

Встановлено, що сукупність E_m описується залежністю

$$E_m = \hbar\omega\left(n + \frac{1}{2}\right), \quad (3.1)$$

в якій n – натуральне число, $\hbar\omega = 0,02567$ еВ. На рис. 3.2 показані виявлені нами значення E_m як функції числа n .

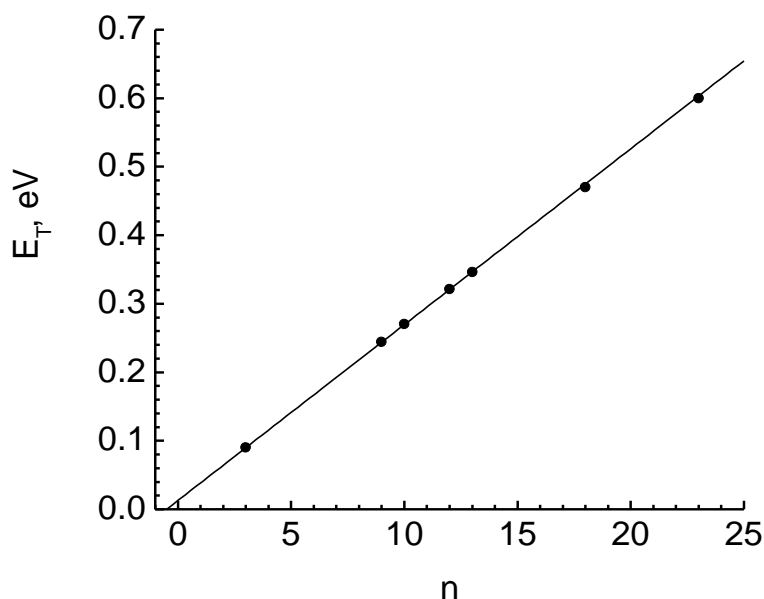


Рис. 3.2. Осциляторна залежність енергій пасток в кристалах.

Описані закономірності TLS узгоджуються з викладеними вище (див. п. 2.2.3.1) особливостями діелектричних властивостей кристалів ZnSe. Справді, відмінність висот максимумів термолюмінесценції може пояснюватися неоднорідним (в межах кристалічного злитка) розподілом власних дефектів, що

мають також істотний вплив на складові діелектричної проникності кристалів в низькочастотній області. Саме неоднорідність зазначеного типу, вочевидь, обумовлює реалізацію в різних зразках своїх наборів енергій активації складових діелектричної проникності та термолюмінесценції досліджених кристалів.

Отже, термолюмінесценція кристалів ZnSe визначається набором центрів з різними енергіями активації. Ці центри тісно пов'язані з власними дефектами структури, неоднорідно розподіленими по кристалічному злитку.

3.2. Спектральний розподіл фотолюмінесценції кристалів $Cd_{1-x}Zn_xTe$

Особливістю впливу легуючих домішок на електричні властивості кристалів типу $Cd_{1-x}Zn_xTe$ є взаємодія легуючих атомів з власними дефектами структури. Причому в разі вирощених з розплаву кристалів роль домішки полягає в компенсації центрів, породжених самими вакансіями Cd, і комплексів з їх участю [25]. Можливість такої компенсації, природно, залежить від стану всієї системи власних дефектів структури, який, в свою чергу, тісно пов'язаний з умовами росту кристалів. Важливо відзначити, що концентрація зазначених центрів знаходиться на рівні $\sim 10^{17}$ см⁻³. Це зумовлює необхідність введення легуючих домішок в такій же концентрації, адже при більшій концентрації домішок виникає небезпека їх виділення в складі будь-яких утворень, наприклад преципітатів. Тому становить інтерес визначити тип домішок, якими необхідно легувати у зазначеній концентрації кристали $Cd_{1-x}Zn_xTe$ ($x = 0,1$) для отримання якісних детекторів гамма-випромінювання.

Зауважимо, що для виготовлення високочутливих детекторів, що працюють при кімнатній температурі, широко використовуються високоомні (питомий опір $\rho \geq 10^9$ Ом·см при 300 К) кристали $Cd_{1-x}Zn_xTe$ [25]. Ці кристали також характеризуються достатньо великими часом життя τ і рухливістю μ

носіїв струму i , як наслідок, великим значенням добутку цих величин $\mu\tau$ (порядку 10^{-3} см²/В). Останню величину зазвичай використовують як узагальнюючу характеристику придатності матеріалу для створення на його основі спектрометрів гамма-випромінювання з високою роздільною здатністю по енергіях. Однак оперативне вимірювання величини $\mu\tau$ для оцінки кристалів Cd_{1-x}Zn_xTe становить певні труднощі. Тому крім цієї величиною якість кристала оцінюють люмінесцентним методом – за спектрами низькотемпературної (зазвичай T = 4,2 К або трохи вище) фотолюмінесценції (НФЛ) [110]. Так, раніше наголошувалося, що детектори з високою ефективністю реєстрації і роздільною здатністю по енергіях можуть бути створені з кристалів Cd_{1-x}Zn_xTe, якщо в спектрах їх НФЛ: а) домінує екситонна люмінесценція [110]; б) в екситонній області спектра спостерігається чіткий поділ смуг, обумовлених анігіляцією екситонів X, які пов'язані з нейтральними дрібними донорами D⁰ (далі – «смуга D⁰X») і акцепторами A⁰ (далі – «смуга A⁰X»), що є наслідком малої напівширини w смуги D⁰X ($w \leq 3$ меВ); в) в екситонному спектрі НФЛ домінує смуга D⁰X. Передбачалося також, що такий вид спектра свідчить про достатню чистоту матеріалу (низьку концентрацію дефектів і високе $\mu\tau$).

Досліджені кристали були по черзі леговані однією з домішок з наступного ряду: Ga, Ni, In і Fe – в концентраціях на рівні $3 \cdot 10^{16}$ – $3 \cdot 10^{17}$ см⁻³. Зазвичай, домішки Ga і In створюють в кристалах Cd_{1-x}Zn_xTe дрібні донорні рівні, а Ni і Fe – глибокі донорні і акцепторні рівні. Для всіх досліджених кристалів молярна частка цинку в шихті становила $x = 0,1$. Спектри НФЛ кристалів досліджували при температурі 4,5 К. Люмінесценція збуджувалася He-Ne лазером ЛГН-222 (енергія квантів 1,96 еВ), випромінювання якого діяло на отриману сколюванням поверхню зразка. При зазначеній температурі генеровані випромінюванням нерівноважні дірки і електрони визначали провідність досліджуваних кристалів. Реєстрація спектрів фотолюмінесценції здійснювалась в інтервалі енергій $h\nu = 1,35$ – $1,7$ еВ. Для вимірювань використовували монохроматор МДР-23 (з роздільною здатністю не гірше 0,2

MeV) і охолоджуваний фотоелектронний помножувач ФЕП-62. Для перевірки детекторних властивостей кристалів (шляхом реєстрації спектра випромінювання ^{241}Am) використовувався багатоканальний аналізатор.

На рис. 3.3 наведено типові спектри НФЛ кристалів $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ – нелегованого і легованих домішками Ga, Ni, In і Fe. Зауважимо, що через неоднорідність розподілу компонентів досліджені кристали дещо відрізняються один від одного вмістом цинку. Внаслідок цього відрізняється також положення максимумів смуг $h\nu_m$ в спектрах фотолюмінесценції кристалів. Тому для зручності порівняння спектрів НФЛ досліджуваних кристалів ці спектри приведені відносно ширини забороненої зони E_g при температурі вимірювань, тобто спектри представлені у вигляді $I = \varphi(E_g - h\nu)$, де E_g обчислювалася зі співвідношення $E_g = h\nu_m(\text{D}^0\text{X}) + 13 \text{ MeV}$. При цьому передбачалося, що величина E_g фіксована щодо положення максимуму смуги D^0X [110]. У таких координатах неоднорідності розподілу компонентів не позначаються на положенні максимумів обговорюваних смуг люмінесценції.

Як видно із зазначеного малюнка, в спектрі НФЛ нелегованого кристала $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ спостерігаються: а) високоенергетичні смуги випромінювання, обумовлені анігіляцією екситонів, пов'язаних на нейтральних донорах D^0X і акцептором A^0X ; положення відповідних піків люмінесценції підпорядковується співвідношенням

$$h\nu_m = E_g - 0,013 \text{ eV} = 1,656 \text{ eV} \text{ (інтенсивність } I_{\text{D}^0\text{X}} \text{)}$$

та

$$h\nu_m = E_g - 0,026 \text{ eV} = 1,642 \text{ eV} \text{ (інтенсивність } I_{\text{A}^0\text{X}} \text{)},$$

відповідно (тут і далі під інтенсивністю смуги люмінесценції мається на увазі її максимальне значення); б) чітко виражена складна смуга випромінювання з максимумом в області $h\nu_m \approx E_g - 0,06 \text{ eV} = 1,607 \text{ eV}$, до складу якої входять індивідуальні смуги, обумовлені, по-видимому, рекомбінацією вільного

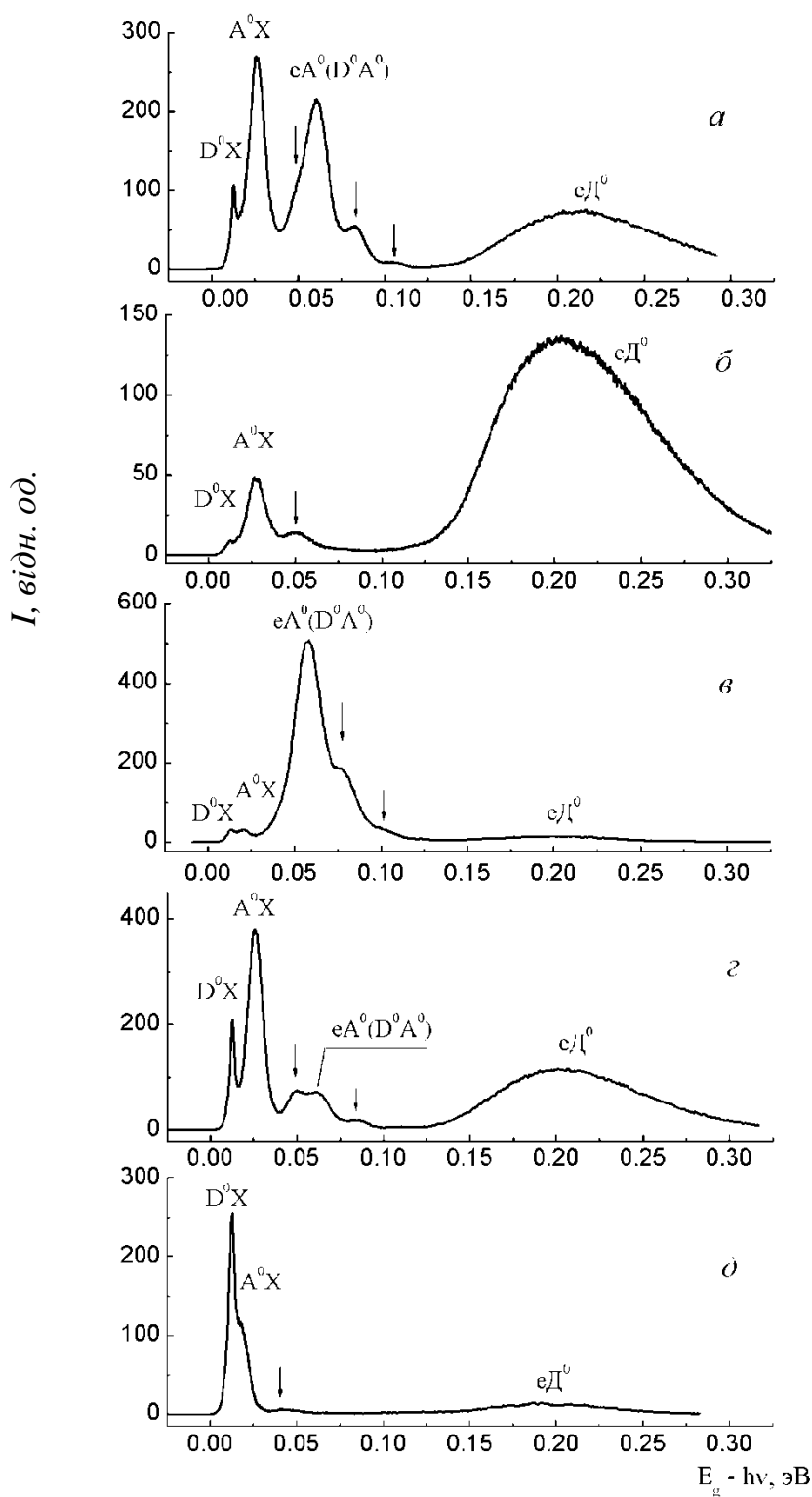


Рис. 3.3. Спектри НФЛ кристалів $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$: нелегованого (а) і легованих домішками Ga (б), Ni (в) In (г) і Fe (д). Шкала енергій проградуїрована відносно ширини забороненої зони E_g (див. текст). Спектри отримано при однаковій інтенсивності збудження люмінесценції. Стрілками вказано фононні повторення розглянутих смуг люмінесценції.

електрона з діркою, захопленою дрібним акцептором A^0 (смуга eA^0 , інтенсивність I_{eA^0}) і (або) випромінювальними внутрішньоцентровими переходами в донорно-акцепторних парах D^0A^0 (смуга D^0A^0 , інтенсивністю $I_{D^0A^0}$). Енергії цих переходів в досліджених кристалах, як правило, між собою не розрізняються. У тій же області спостерігаються: а) фононні повторення (випромінюється поздовжній оптичний фонон LO с енергією 22 MeV) смуги A^0X ($h\nu_m = 1,620$ eV); б) перша і друга фононні репліки переходів eA^0 (D^0A^0), $h\nu_m = 1,585$ і $1,563$ eV, відповідно; і в) досить інтенсивна і широка смуга з максимумом $h\nu_m \approx E_g - 0,2$ eV = 1,46 eV (інтенсивність I_{eD^0}), яка, ймовірно, є результатом суперпозиції смуг, пов'язаних з переходами електронів із зони провідності на А-центри (комплекси «донор – вакансія кадмію V_{Cd} » [110]), а також на різні структурні дефекти (наприклад, дислокації). До складу цієї смуги, крім того, входять фононні повторення (далі – смуга eD^0).

Легування кристалів $Cd_{1-x}Zn_xTe$ домішками Ga, Ni, In і Fe не приводить до істотної зміни виду спектрів НФЛ (в них відсутні нові смуги), а енергетичний стан максимумів смуг, що в них спостерігаються, в основному, залишається тим же. Тільки для домішок Fe і Ni спостерігається деяка відмінність спектру – смуга A^0X зміщена в бік більших енергій на 5–8 меВ, тобто її максимум підпорядковується співвідношенню

$$h\nu_m = E_g - (0,018 - 0,021 \text{ eV}).$$

Мабуть, це пов'язано з перетворенням акцепторних центрів, що входять в комплекс A^0X , в інші центри внаслідок взаємодії власних дефектів з домішками Ni та Fe. Разом з тим, в спектрах НФЛ істотно змінюються співвідношення інтенсивності різних смуг (див. рис. 3.3).

Аналізуючи спектри НФЛ нелегованих і легуваних домішками Ga, Ni, In і Fe кристалів $Cd_{1-x}Zn_xTe$ можна відзначити наступне. Характерними рисами спектрів нелегованих кристалів є те, що: а) інтенсивність екситонної смуги A^0X

трохи вище інтенсивностей домішково-дефектних смуг $eA^0(D^0A^0)$ і eD^0 ; б) інтенсивність екситонної смуги D^0X нижче інтенсивності екситонної A^0X і домішкової $eA^0(D^0A^0)$ смуг і лише ненабагато перевищує інтенсивність дефектної смуги eD^0 ; в) спостерігається чітке спектральне розділення смуг D^0X і A^0X , що, очевидно, обумовлено досить малою напівшириною w смуги D^0X ($w = 3$ MeV).

В результаті легування кристалів $Cd_{1-x}Zn_xTe$ домішками Ga або Ni в спектрах їх фотолюмінесценції відбулися такі зміни: а) істотно зменшилася інтенсивність слабо розділених екситонних смуг A^0X і D^0X ; б) значно зменшилася інтенсивність домішкової смуги і дефектної смуги eD^0 в кристалах, легованих Ga і Ni, відповідно; в) зросла інтенсивність домішкової смуги $eA^0(D^0A^0)$ і дефектної смуги eD^0 в кристалах, легованих Ni і Ga, відповідно. В результаті в спектрі люмінесценції стали домінувати дефектна смуга eD^0 в кристалах $Cd_{1-x}Zn_xTe:Ga$ і домішкова смуга $eA^0(D^0A^0)$ в кристалах $Cd_{1-x}Zn_xTe:Ni$.

Зазначені зміни в спектрах НФЛ, вочевидь, пов'язані з утворенням ефективних центрів безвипромінювальної рекомбінації за участю легуючих домішок. Ці центри обумовлюють зменшення інтенсивності екситонних смуг I_{A^0X} і I_{D^0X} , а також інтенсивності домішкових смуг I_{eA^0} ($I_{D^0A^0}$) в кристалах, легованих Ga, і дефектної смуги I_{eD^0} в кристалах, легованих Ni. При цьому деяка відмінність в інтенсивності екситонних смуг A^0X і D^0X , мабуть, пов'язано з різним впливом домішок Ga і Ni на концентрацію дрібних акцепторів A^0 і донорів D^0 , тобто концентрацію пов'язаних екситонів A^0X , D^0X . У той же час, легування зазначеними домішками, ймовірно, сприяє утворенню центрів випромінювальної рекомбінації носіїв заряду, що обумовлюють збільшення інтенсивності I_{eD^0} в кристалах, легованих Ga. Останнє, можливо, пов'язано зі

збільшенням концентрації дефектів D^0 і, відповідно, інтенсивності I_{eA^0} ($I_{D^0A^0}$) в кристалах, легованих Ni, що може бути обумовлено збільшенням концентрації дрібних акцепторних (донорних) центрів. Внаслідок всіх цих змін в спектрі НФЛ домінують домішково-дефектні смуги.

Зупиняючись на спектрах НФЛ кристалів, легованих In або Fe, відзначимо, що характерними особливостями цих спектрів є: а) збільшення інтенсивності спектрально дозволених екситонних смуг A^0X і D^0X в кристалах, легованих In ($w = 2,4$ MeV), а також інтенсивності смуги D^0X в кристалах, легованих Fe ($w = 3$ meV); б) близькість значень інтенсивностей смуг A^0X і D^0X в кристалах, легованих In, в той час як інтенсивність смуги D^0X перевищує той же параметр смуги A^0X в кристалах, легованих Fe; в) істотне зменшення через легування In інтенсивності домішкової смуги eA^0 (D^0A^0), яка в кристалах, легованих Fe, практично не спостерігається; г) відсутність впливу легуючої домішки In на інтенсивність смуги eD^0 , пов'язаної з рекомбінацією електронів на нейтральних дефектах, і сильне ослаблення цієї смуги в кристалах, легованих Fe. Наслідком всіх цих змін в спектрах люмінесценції досліджених кристалів є домінування екситонних смуг A^0X і D^0X .

Відзначені зміни в спектрі фотолюмінесценції, найімовірніше, пов'язані з впливом домішок In і Fe як на центри рекомбінації, так і на пов'язані екситони. Цілком припустимо, що ці домішки викликають зменшення концентрації центрів безвипромінювальної рекомбінації носіїв струму (можливо, внаслідок геттерування останніх створеними In і Fe центрами), в результаті чого істотно збільшуються інтенсивності екситонних смуг I_{A^0X} і I_{D^0X} в кристалах, легованих In, і смуги I_{D^0X} в кристалах, легованих Fe. Зауважимо, що певну роль у зазначеному збільшенні інтенсивності екситонної смуги I_{D^0X} може грати стимульоване індієм підвищення концентрації пов'язаних екситонів D^0X внаслідок створюваних In дрібних донорних центрів D^0 [110]. Крім того, зазначені смуги залежать від концентрації пов'язаних екситонів A^0X в

кристалах $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te:Fe}$, можливо, внаслідок дезактивації акцепторних центрів A^0 , які спостерігаються в нелегованих кристалах і (або) зміни стану дрібніших акцепторів при легуванні атомами Fe в меншій концентрації. Це і призводить до зниження інтенсивності I_{A^0X} в кристалах (даний ефект переважає над ефектом підвищення інтенсивності, обумовленого зниженням концентрації центрів безвипромінювальної рекомбінації носіїв струму). Легування домішкою In обумовлює таке ж зменшення концентрації домішкових, а Fe – дефектних центрів випромінювальної рекомбінації носіїв струму (можливо, через створення атомами In і Fe центрів їх геттерування), при якому істотно зменшуються інтенсивності смуг I_{eA^0} ($I_{D^0A^0}$) і I_{eD^0} в кристалах $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te:In}$ і $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te:Fe}$, відповідно.

З усього вищевикладеного випливає, що леговані In і Fe кристали найбільш придатні для виготовлення якісних детекторів гамма-випромінювання, що використовуються в ядерній спектроскопії, оскільки в цих кристалах відносно високі інтенсивності екситонних смуг і дуже низькі інтенсивності домішково-дефектних смуг, що свідчить про досить великі величини параметру τ в розглянутих кристалах. У той же час кристали, леговані Ga і Ni, мало придатні для створення зазначених детекторів через дуже низьку інтенсивність екситонних смуг люмінесценції і високу інтенсивність домішково-дефектних смуг, з якими пов'язані малі значення τ .

З огляду на поліпшення оптичних властивостей досліджених кристалів в результаті легування їх атомами In, представляло особливий інтерес вивчити спектри люмінесценції цих кристалів при різних концентраціях легуючих атомів. Атоми In були введені в шихту. Їх концентрацію визначили методом електронно-зондового мікроаналізу (ЕЗМА) за допомогою скануючого електронного мікроскопа JSM-820, забезпеченого системою рентгенівського мікроаналізу Link AN10/85S. Ця величина склала: $8,0 \times 10^{16}$, $1,1 \times 10^{17}$, $2,0 \times 10^{17}$, $7,5 \times 10^{17}$ й $1,0 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$.

Як показали наші досліді, характер спектра випромінювання низькотемпературної фотолюмінесценції не залежить від концентрації легуючої домішки. Важливо, що в спектрі є екситонні смуги D^0X і A^0X , які, як зазначалося вище, пов'язані з придатністю кристалів $Cd_{1-x}Zn_xTe$ до виготовлення детекторів гамма-випромінювання. Тому нам уявлялося важливим вивчити залежність інтенсивності цих смуг від концентрації атомів In. Такі залежності для обох смуг наведені на рис. 3.4. З нього видно немонотонність залежності зазначених смуг від n_{In} . Причому найменша інтенсивність смуг спостерігається при $n_{In} = 5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$.

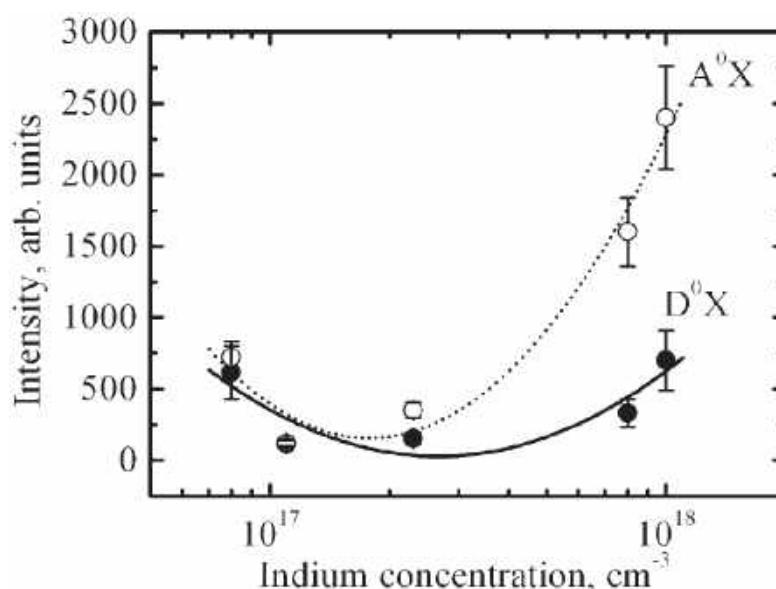


Рис. 3.4. Залежність інтенсивності емісійних ліній пов'язаних екситонів від концентрації легуючої домішки In.

Зазначений характер концентраційної залежності інтенсивності D^0X і A^0X смуг фотолюмінесценції, на нашу думку, пояснюється складним впливом атомів індію на власні дефекти структури в досліджених кристалах. Так, при порівняно низькій n_{In} легуючі атоми переважно займають положення вакансії Cd, утворюючи простий донорний центр, який відповідає за смугу D^0X . З подальшим збільшенням n_{In} зі все більшою ймовірністю утворюються асоціати

дефектів $V_{Cd}^{-}In_{Cd}^0$ (одноразово іонізований акцептор) і $V_{Cd}^{-}2In_{Cd}^0$ (електронейтральний дефект), внаслідок чого інтенсивність досліджених смуг люмінесценції зменшується.

Крім того зростає ймовірність утворення комплексів з участю атомів In та інших власних дефектів, які можуть відігравати різну роль в випромінювальних і безвипромінювальних переходах носіїв заряду. Хоча при $n_{In} > 5 \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$ інтенсивність досліджених смуг люмінесценції й збільшується з концентрацією легуючих атомів, їх введення все ж небажано через можливу появу властивостей, типових для сильно легованих напівпровідників.

Для підтвердження зроблених вище висновків про вплив легуючих домішок In і Ni на властивості кристалів були досліджені спектрометричні характеристики детекторів, виготовлених на їх основі. Вимірювали спектр випромінювання ізотопу ^{241}Am . Відповідні дані наведено на рис. 3.5.

Як бачимо, детектор, виготовлений з легованого In кристала, має гарну спектрометричну характеристику детектування випромінювання – енергетичну роздільну здатність детектора по повній ширині на половинній амплітуді (full width at half maximum, FWHM), що виражається як відношення напівширини смуги випромінювання до положення її максимуму. В цьому випадку FWHM дорівнює 7,2%. Причому даний параметр перевершує аналогічний для детектора з нелегованого кристала (FWHM = 10,7%). У той же час детектор, виготовлений з кристала $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ з легуючою домішкою Ni, не розділяє структуру досліджуваного спектра, так як його енергетичної роздільної здатності для цього недостатньо (FWHM = 19,8%). Природно, такий детектор непридатний для спектрального детектування.

Таким чином, наведені дані дають підстави зробити висновок про досить високому спектрометричному якості нелегованих кристалів $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$. Важливо, що згідно з результатами наших досліджень спектрів НФЛ, легування

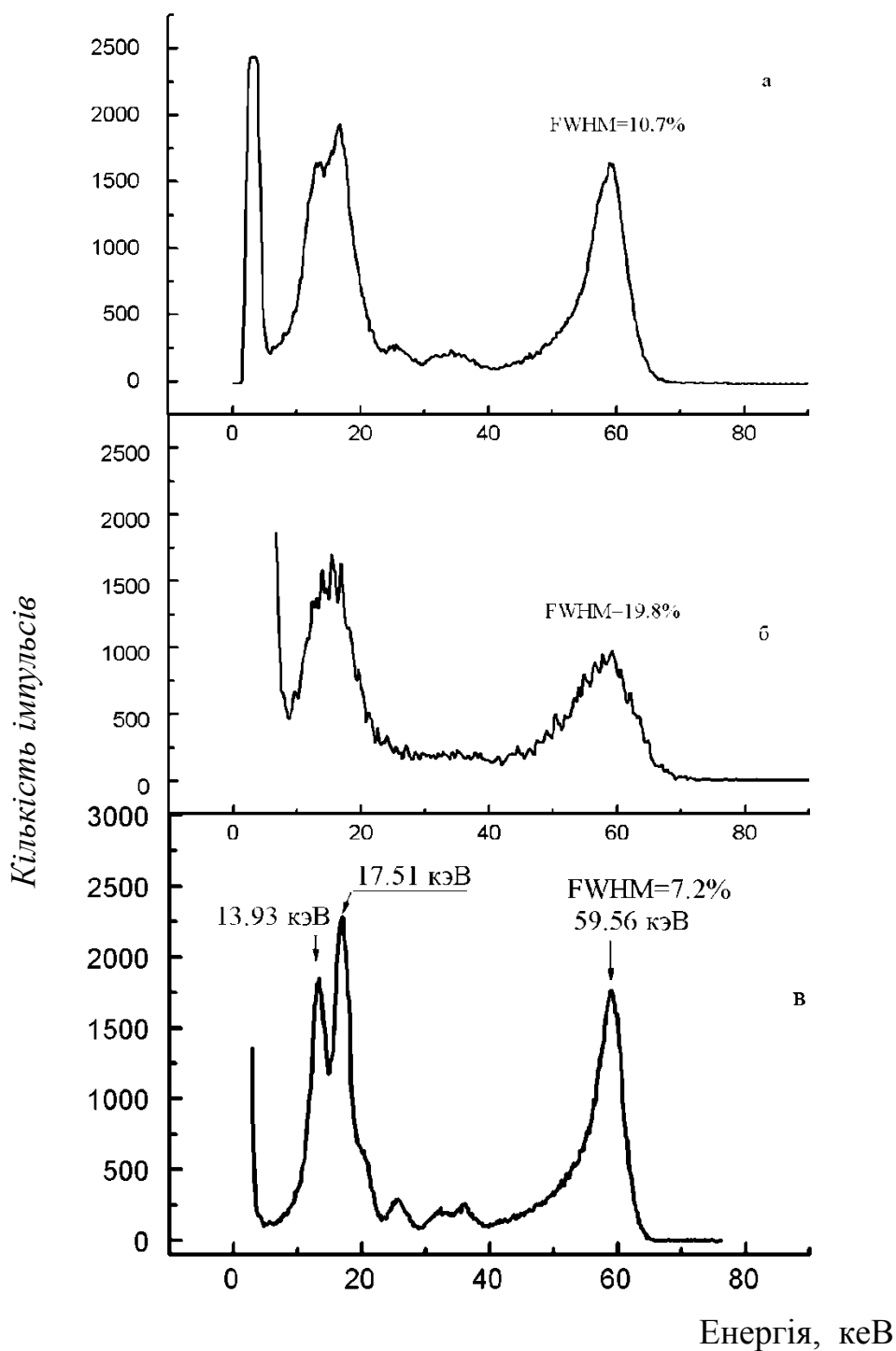


Рис. 3.5. Енергетичні спектри ізоотопу ^{241}Am , зареєстровані детекторами, виготовленими з кристалів $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$: нелегованих (а) і легованих домішками Ni (б) і In (в). $U_{\text{зміщ.}} = 250 \text{ В}$, $T_{\text{дет.}} = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

домішками In і Fe в помірних концентраціях дозволяє підвищити якість кристалів для спектрометрів.

3.3. Метастабільні стани точкових дефектів: вплив на фотодіелектричні властивості кристалів $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$

Вище неодноразово відзначався суттєвий вплив на електричні та фотоелектричні властивості кристалів $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ власних дефектів структури, що виникли внаслідок відхилення складу від стехіометричного в умовах вирощування кристалів з розплаву. Важливо, що ці дефекти утворюють систему, оскільки їхня взаємодія один з одним, з залишковими домішками та іншими дефектами призводить до зменшення вільної енергії кристалу. Причому, як показано в попередньому розділі, ключову роль у формуванні електричних і фотоелектричних властивостей досліджених нами кристалів грають саме вакансії кадмію V_{Cd} . З літературних джерел достеменно відомо, що ці дефекти можуть перебувати в різних зарядових станах, а також утворювати асоціати з іншими точковими дефектами. З цього випливає природний висновок, що для управління зазначеними властивостями кристалів $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$, потрібно досягти необхідних складу та стабільного стану системи власних дефектів. Однак, як показали численні дослідження, забезпечити це при рості кристалів важко. Тому для управління властивостями кристалів застосовують різні види їх посткристалізаційної обробки. Як правило, характер й умови такої обробки визначають дослідним шляхом. У більшості випадків кристал піддають термообробці. Однак при цьому активуються зміни концентрації й стану різноманітних дефектів, що, безумовно, ускладнює досягнення мети обробки кристала. У цьому розділі наведені результати дослідження впливу нетермічних факторів на власні дефекти структури, і внаслідок цього на електричні та фотоелектричні властивості кристалів, а також характеристики виготовлених з них детекторів гамма-випромінювання. Особливу увагу приділено енергетичному спектру породжених дефектами локалізованих станів, що дозволяє визначити їх природу.

3.3.1. Скануюча фотодіелектрична спектроскопія локалізованих станів носіїв заряду при додатковому немонахроматичному підсвічуванні кристалу

При дослідженні електрофізичних властивостей, що формуються точковими дефектами, часто використовують визначення енергетичного спектру породжених дефектами локалізованих станів носіїв заряду. Переслідувана при цьому мета полягає у встановленні складу і, можливо, концентрації дефектів в досліджуваних кристалах. Однак на шляху до досягнення цієї мети існують істотні труднощі. Справа в тім, що, згідно з експериментальними даними, одні й ті ж дефекти можуть породжувати в кристалі стани з різною глибиною залягання в забороненій зоні. З іншого боку, стани з однаковою глибиною залягання можуть породжуватися різними дефектами. На дану обставину звертали увагу ще в роботі [111]. Тому дослідники застосовують різні, в тому числі взаємодоповнюючі методи вимірювання енергетичного положення породжених дефектами локалізованих станів.

У п. 1.3.3. описано модифікацію методу скануючої фотодіелектричної спектроскопії локалізованих станів носіїв заряду (СФДС) [9]. Суть цієї модифікації полягає в тому, що при проведенні вимірювань на кристал додатково до зондуєчого монохроматичного світла діють немонахроматичним світлом. Як припускалося, в результаті такого впливу зміниться зарядовий стан деяких локалізованих станів, внаслідок чого вони будуть виявлятися зазначеним методом. У випадку акцепторних станів це ті з них, що розташовані нижче рівня Фермі E_F і захопили електрон не в результаті теплового закидання з валентної зони, а в результаті іонізації станів донорного типу. Такі стани розташовані в забороненій зоні вище акцепторних і визначають самокомпенсацією системи електрично активних станів. Важливо, що фотони зондуєчого світла зумовлюють перехід електронів з негативно заряджених акцепторних станів на стани в зоні провідності поблизу її дна (переходи 1 на рис. 3.6).

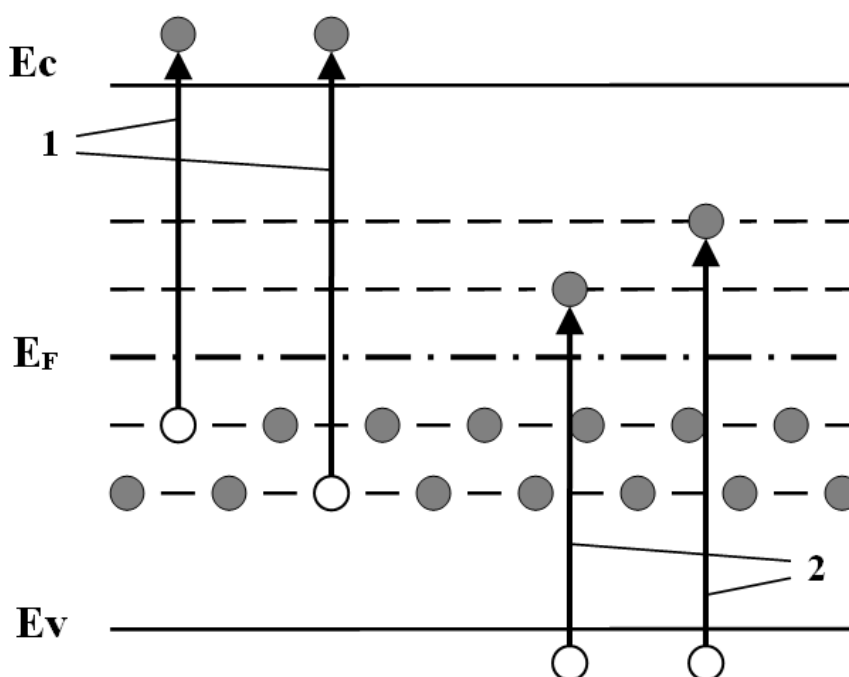


Рис. 3.6. Схема електронних переходів при реалізації модифікації методу скануючої фотодіелектричної спектроскопії.

Роль немонахроматичного підсвічування полягає в тому, щоб забезпечити перезарядку станів, розташованих вище E_F , шляхом закидання на них електронів з валентної зони (переходи 2 на рис. 3.6). Крім того, було запропоновано новий параметр («спектральна щільність ділянок діаграми фотодіелектричного ефекту»), який дорівнює відношенню довжини окремої характеристичної ділянки діаграми СФДС до його протяжності за шкалою довжин хвиль фото збудження $\Delta l_\lambda = \left(\frac{\Delta \ell}{\Delta \lambda} \right)_i$. Збільшення або зменшення цього параметру характеризує відповідну зміну заселеності певних локалізованих станів, що збуджуються при дії на кристал світла.

При реалізації запропонованої модифікації методу СФДС зразок піддавався впливу додаткового немонахроматичного підсвічування, що забезпечило вказані переходи 2 для різних станів. В результаті дослідів, проведених на зразках з різних кристалів CdZnTe, встановлено, що таке

додаткове підсвічування спричиняє помітні зміни спектральної залежності фотодіелектричного ефекту (ФДЕ) у кристалічному зразку, представленої в комплексній площині (рис. 3.7). Вочевидь, це пов'язано зі зміною енергетичного спектра локалізованих станів носіїв заряду. Такі спектри

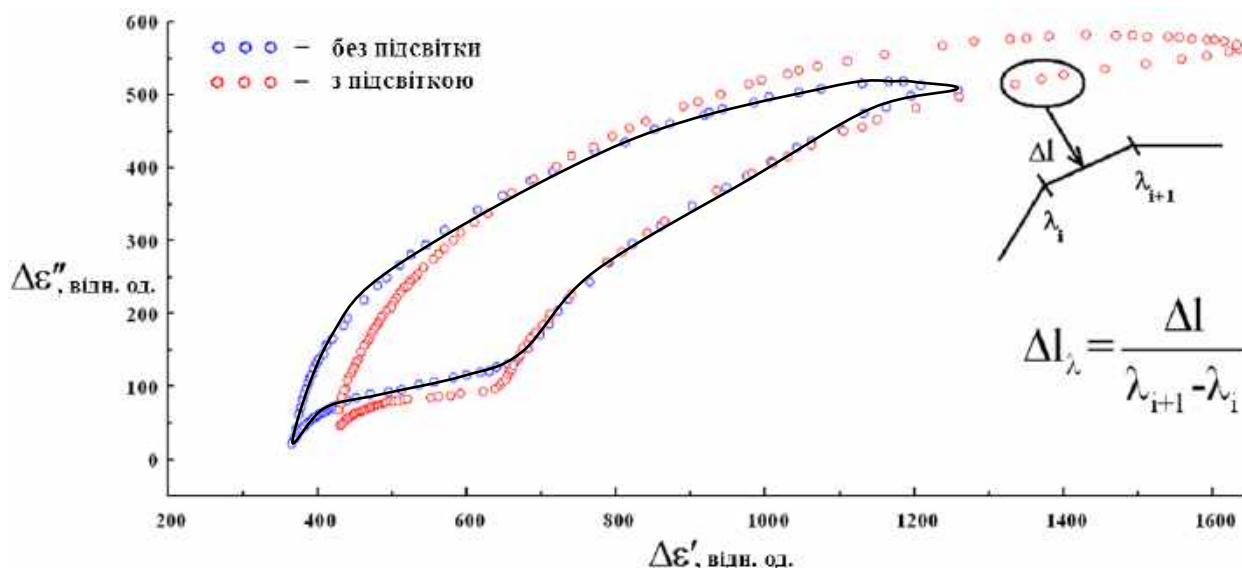


Рис. 3.7. Спектральні залежності фотодіелектричного ефекту, представлені в комплексній площині.

показані на рис. 3.8 для різних умов фотозбудження зразка. Наведені спектри мають наступні особливості:

1. Обвідна закінчень відрізків, що відповідають параметру Δl_λ описується дзвоноподібною кривою.
2. Підсвічування зразка зменшує параметр Δl_λ переважної більшості ділянок діаграми ФДЕ, що спостерігалися на початку.
3. При дії підсвічування спостерігаються нові стани з більшою, в порівнянні з початковими станами, глибиною залягання відносно верху валентної зони.

Дзвоноподібний вид кривої, що відповідає параметру Δl_λ на енергетичній діаграмі, можна пояснити протилежним характером (збільшення – зменшення) залежності від енергетичного положення величин, які визначають

фотодіелектричний ефект: концентрації станів певного сорту, їхньої поляризованості, а також перетину фотоіонізації. Зменшення початкової

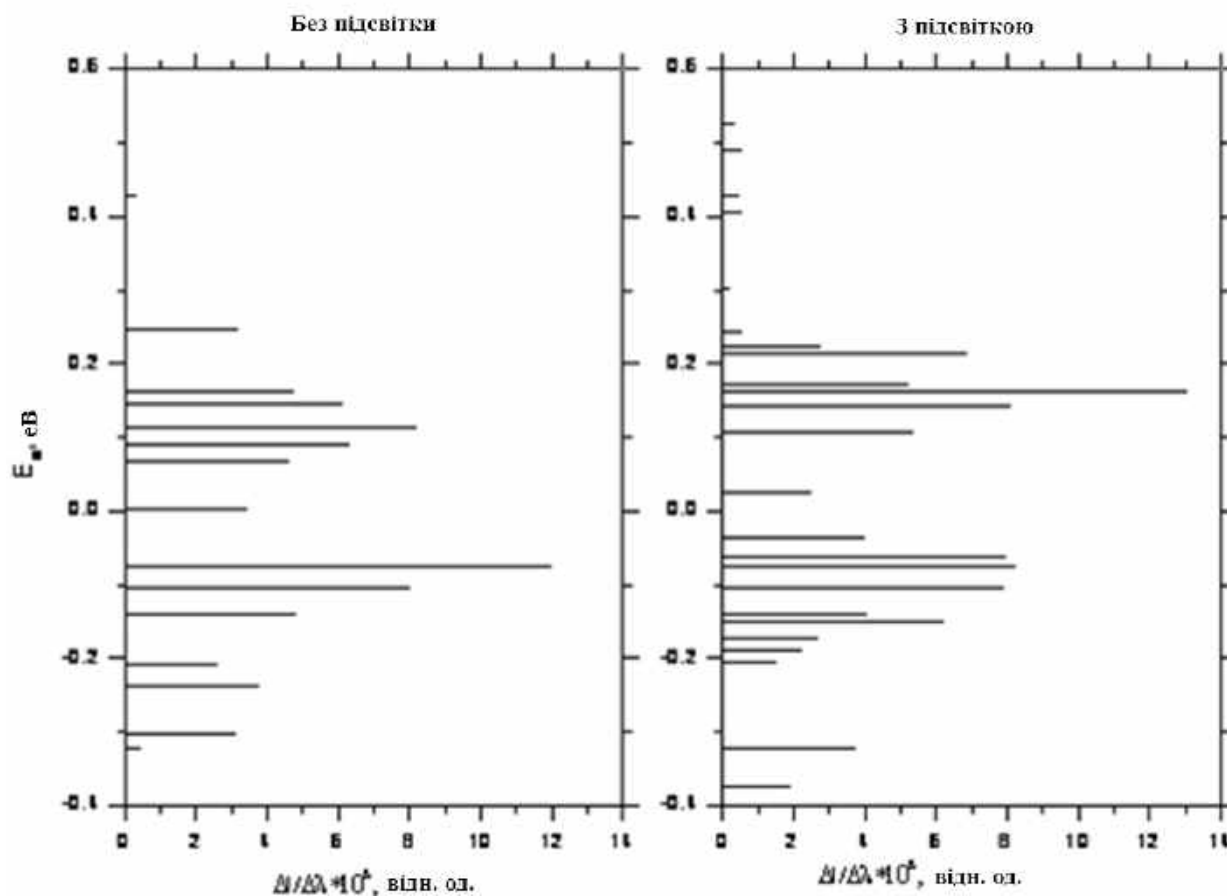


Рис. 3.8. Енергетичний спектр локалізованих станів носіїв, визначений методом СФДС з додатковим немонахроматичним підсвічуванням і без підсвічування.

довжини ділянок, вочевидь, обумовлено зниженням заселеності локалізованих станів внаслідок перекидання носіїв із станів в забороненій зоні в зону провідності (переходи 1 на рис. 3.6).

Порівняння одержаних даних по глибині залягання станів з відомими даними наведено в таблиці 3.1. Важливо зазначити появу нових станів, розташованих ближче до середини забороненої зони. Потрібно особливо відзначити у зв'язку з цим стани з глибиною залягання 0,50 еВ і 0,52 еВ, оскільки вони, на наш погляд, є проявом у ФДЕ акцепторних станів, що на початку (тобто без підсвічування) не були заселені електронами. Окремий

інтерес становлять стани, породжені комплексом точкових дефектів за участю вакансій кадмію: $E_v+0,29$ і $E_v+0,05$.

Таблиця 3.1.

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

λ_i , нм	Енергетичне положення рівнів, eВ		Можлива природа [63]
	Без підсвічування	З підсвічуванням	
1141	–	$E_v+0.52$	Атоми Zn у комплексі
1117	–	$E_v+0.50$	Структурний дефект, пов'язаний з деформацією
942	–	$E_v+0.29$	Комплекс V_{Cd}
936	–	$E_v+0.28$	Атоми C, Si
930	$E_v+0.27$	$E_v+0.27$	Атоми C, Si
917	$E_v+0.25$	$E_v+0.25$	Атоми C, Si
904	$E_v+0.23$	$E_v+0.23$	V_{Te}
866	$E_v+0.17$	$E_v+0.17$	Домішка у вузлах Cd
800	$E_v+0,05$	$E_v+0,05$	Комплекс домішка– V_{Cd}

Отже наведені особливості енергетичних діаграм локалізованих станів носіїв заряду підтверджують припущення, що за допомогою методу СФДС при немонохроматичному підсвічуванні можна виявити локалізовані стани, розташовані глибше відносно стелі валентної зони, а також про зміну заселеності станів, що виявлялися спочатку. Встановлено природу глибоких акцепторних станів у кристалах CdZnTe. Підтверджено зроблений в попередніх

розділах висновок про те, що вакансії кадмію істотно впливають на електричні та фотоелектричні властивості досліджених кристалів.

3.3.2. Вплив слабого потоку гамма-випромінювання на електричну поляризованість кристалів

Радіаційні ефекти в напівпровідниках давно привертають увагу дослідників і знайшли широке практичне застосування. Зокрема, викликане іонізуючим випромінюванням збільшення електропровідності лежить в основі дії детекторів випромінювання, що працюють в струмовому режимі. Разом з тим вплив іонізуючого випромінювання на комплексну діелектричну проникність напівпровідників й діелектриків досліджений значно менше і, як наслідок, такий вплив ще не знайшов широкого застосування на практиці.

Одним з нових радіаційних ефектів в кристалах $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ є описана далі (див. п. 4.2.1) зміна дійсної та уявної частин комплексної діелектричної проникності в результаті впливу ультрамалих доз гамма-випромінювання (5–60 Р). Причому експозиційна потужність випромінювання при такому впливі становила близько 0,1 Р/с, що на кілька порядків нижче рівня випромінювання, що застосовується при вивченні впливу радіації на електричні властивості напівпровідників (див. напр. [112-114]). Встановлена зміна \mathcal{E}^* носить стійкий характер і пояснюється нерівноважним станом системи точкових дефектів, що виникла при зростанні кристала. В зв'язку з цим становило інтерес дослідити поведінку обох частин комплексної діелектричної проникності при впливі слабого потоку гамма-випромінювання на кристали $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$.

Джерелом випромінювання в наших експериментах служив ізотоп ^{137}Cs . Причому експозиційна потужність дози випромінювання склала всього $\cong 700$ мкР/год. Встановлено, що при дії гамма-випромінювання з такою потужністю дози, як правило, спостерігаються значні (до 30%) зміни дійсної й уявної частин діелектричної проникності кристалів. При цьому кінетика змін

зазначених величин носить індивідуальний для кожного кристалічного зразка характер (рис. 3.9 і 3.10). Але порівняно рідко вплив випромінювання викликав стрибкоподібну зміну однієї з величин ε' або ε'' (рис. 3.9). Як правило, такі зміни відбувалися із затримкою в часі. Для різних зразків зміни цих величин

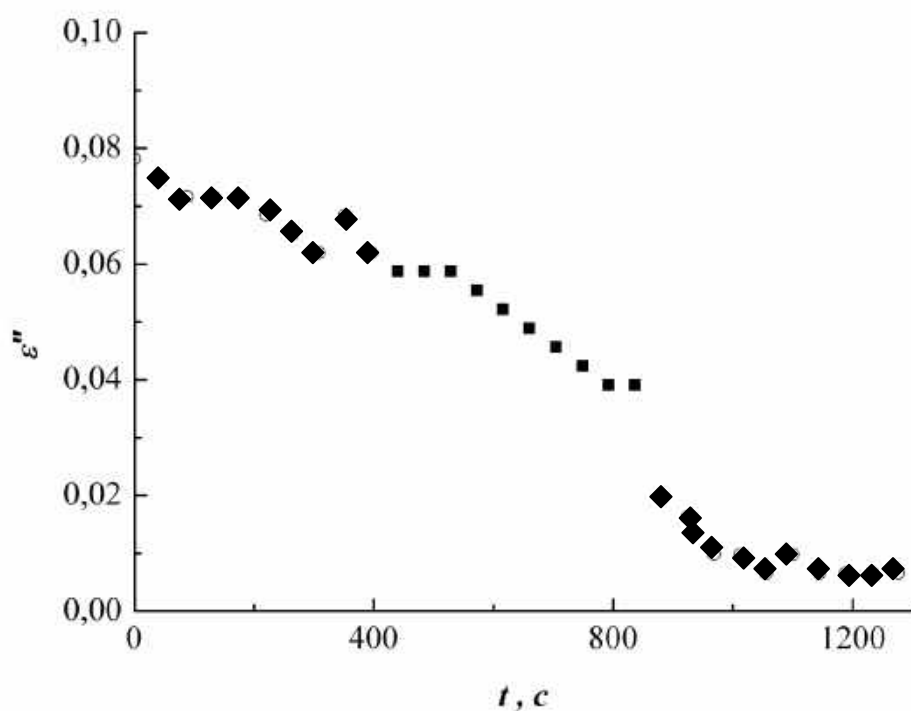
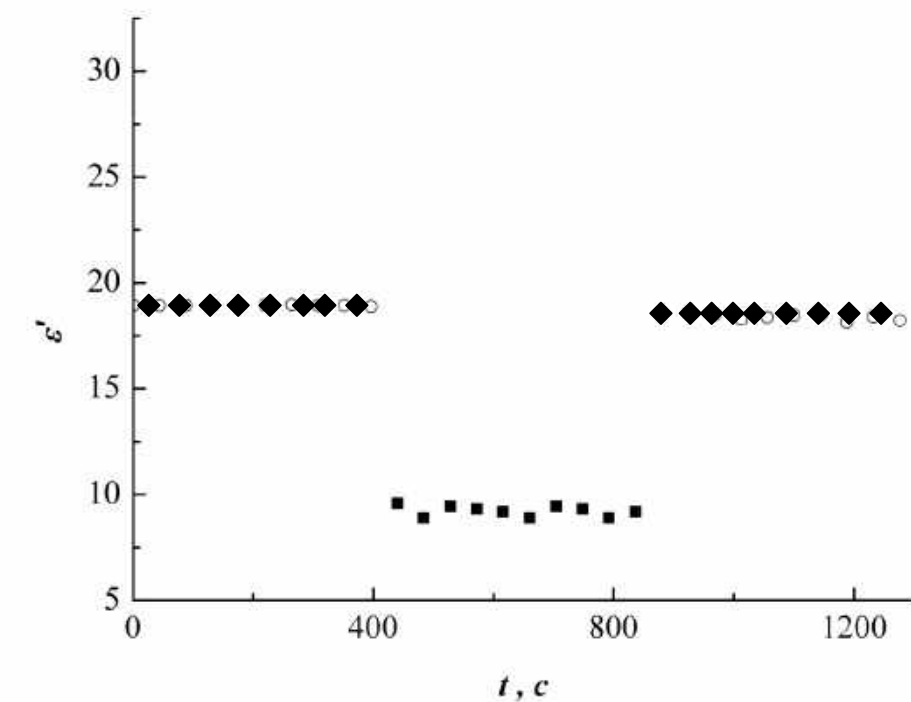


Рис. 3.9. Кінетика зміни дійсної та уявної частин діелектричної проникності одного із зразків $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ при впливі гамма-випромінювання.

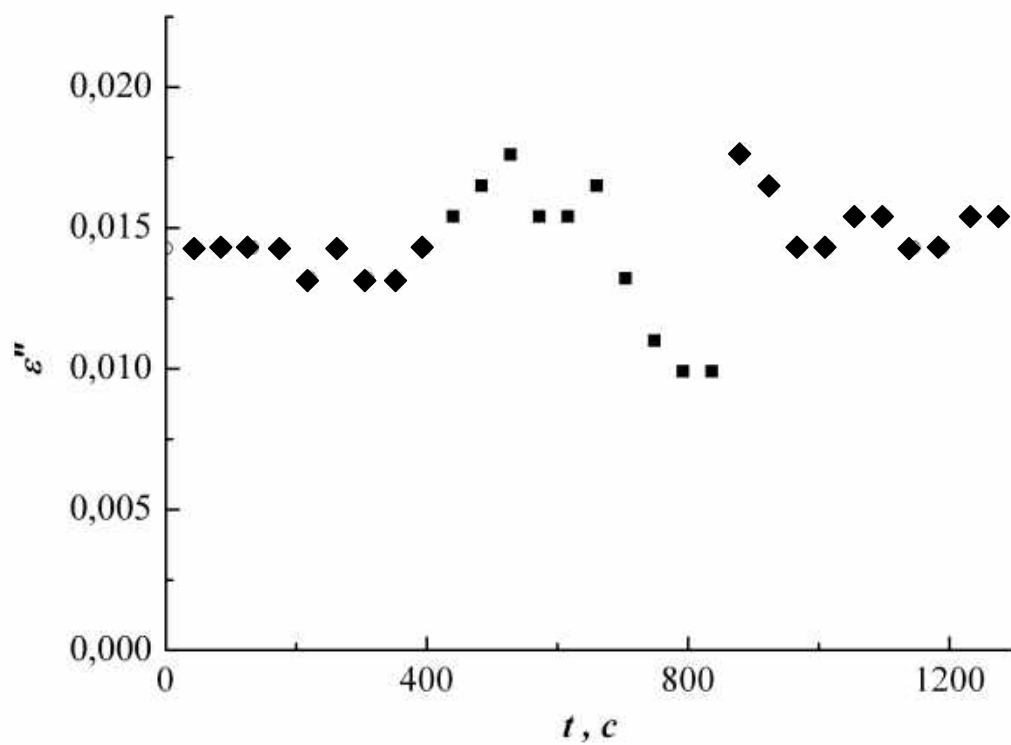
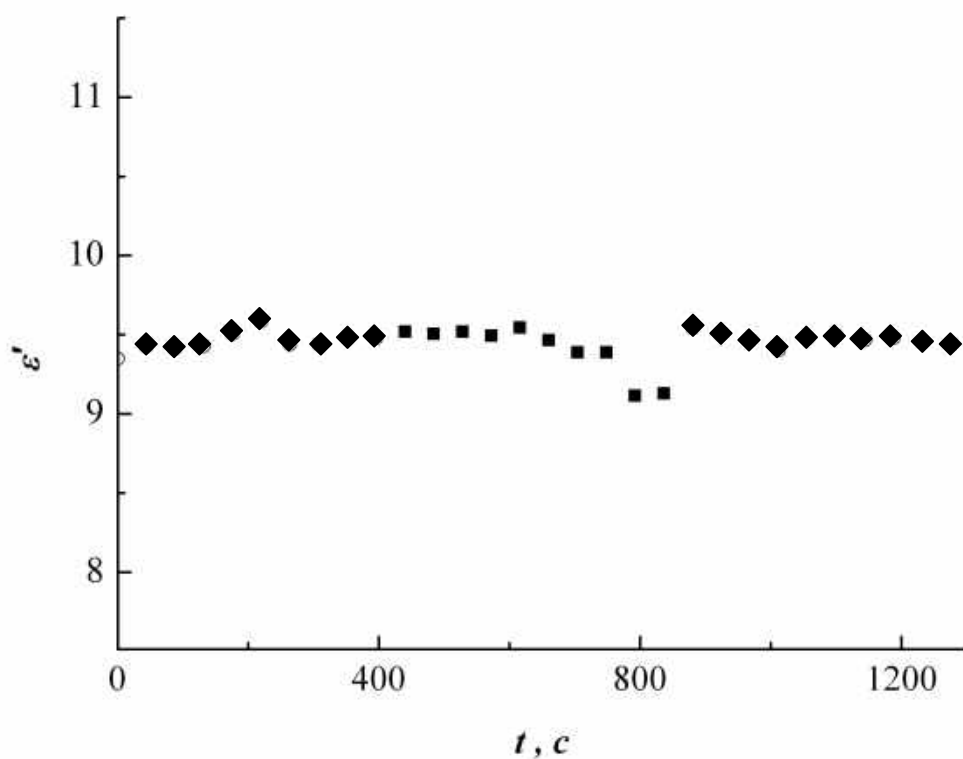


Рис. 3.10. Кінетика зміни дійсної та уявної частин діелектричної

проникності одного із зразків $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ при впливі гамма-випромінювання. при опроміненні мали як позитивний, так і негативний знак. Для відновлення початкових значень частин діелектричної проникності зразки витримували без затемнення не менше одного тижня. Як показали додаткові експерименти, дія на зразок того ж потоку гамма-квантів не викликає помітних змін його електропровідності на постійному струмі. Опір досліджених зразків після дії гамма-випромінювання також залишався стабільним.

Беручи до уваги викладені особливості кінетики дійсної й уявної частин комплексної діелектричної проникності кристалів $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$, для кількісного опису зміни цих величин під дією гамма-випромінювання використовувалися усереднені по 10 відлікам значення величин ε' і ε'' до впливу випромінювання та при його впливі на зразок. Різниця цих середніх значень для кожної з частин проникності використовувалася без урахування знака. Отримані таким чином різниці середніх значень потім усереднювалися по всій серії із 26 кристалічних зразків

$$\Delta\varepsilon'_\gamma = \frac{1}{26} \sum_{i=1}^{26} \left| \frac{1}{10} \sum_{j=1}^{10} \varepsilon'_{\gamma j} - \frac{1}{10} \sum_{j=1}^{10} \varepsilon'_j \right| \quad (3.2)$$

Виявилося, що отримані при цьому зміни з частотою величин ε' і ε'' при дії опромінення характеризуються лінійною залежністю в подвійному логарифмічному масштабі (рис. 3.11). Отже, досліджувані величини змінювалися з частотою за законом $\sim f^{-n}$. Зауважимо, що такий закон є характерним для різних процесів в кристалічних середовищах, наприклад для електропровідності на змінному струмі [115, 116] або для універсального діелектричного відгуку Джоншера [117], що визначаються стрибками носіїв заряду між локалізованими станами.

Описані закономірності поведінки комплексної діелектричної проникності при дії гамма-випромінювання не можна пояснити збільшенням лише

концентрації вільних носіїв заряду, оскільки, як зазначалося вище, вплив на зразок того ж потоку гамма-випромінювання не викликає помітних змін його

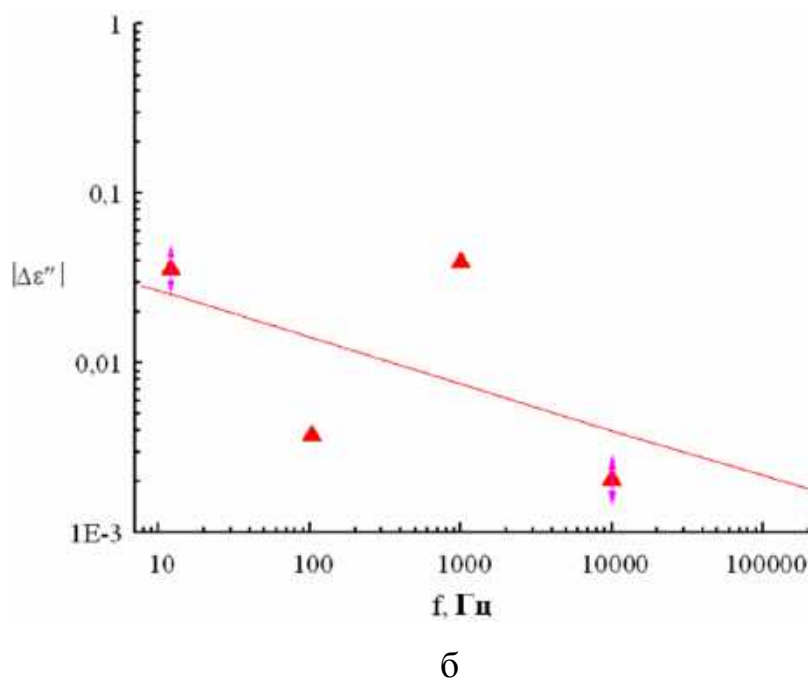
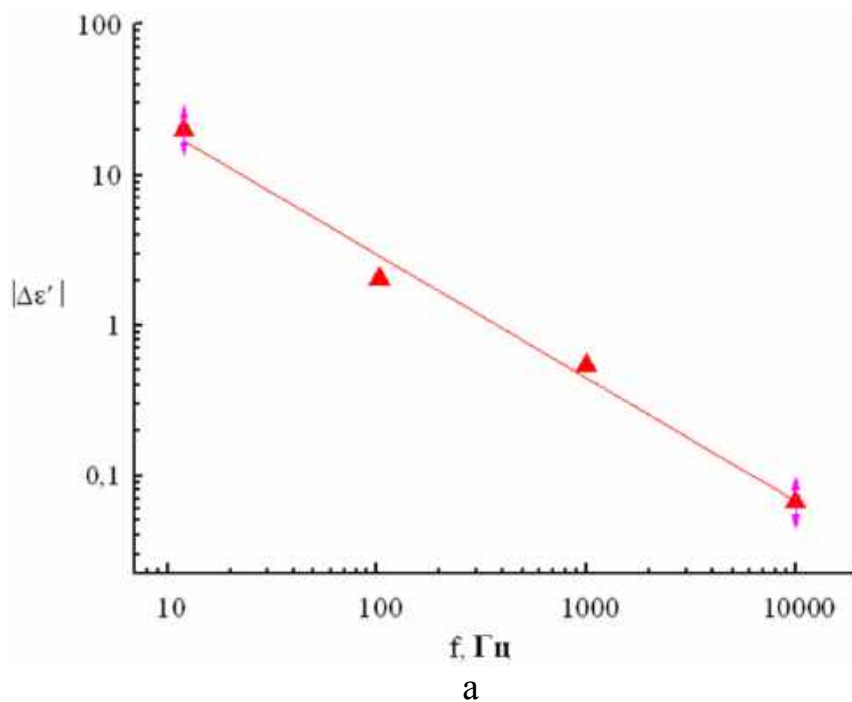


Рис. 3.11. Частотна залежність абсолютних значень змін дійсної (а) та уявної (б) частин комплексної діелектричної проникності кристалів $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ при дії слабого потоку гамма-випромінювання.

опору постійному струму. Тому, на нашу думку, за ці зміни відповідальні зв'язані носії заряду. Причому такі носії належать асоціатам точкових дефектів,

що знаходяться в метастабільних станах. При впливі слабого потоку гамма-випромінювання відбувається реконструкція метастабільних дефектів. В результаті стрибків носіїв від одного дефекту до іншого дефекти оборотно переходять в стан з іншою поляризованістю, що характеризується істотно більшим часом життя, ніж час життя нерівноважних носіїв заряду.

На користь такого припущення свідчать зміни енергетичного спектру локалізованих станів носіїв заряду (рис. 3.12). Ці зміни полягають у зникненні деяких початкових станів і появі нових станів, а також відмінності спектральної щільності довжини ділянки на комплексній діаграмі у станів, що збереглися.

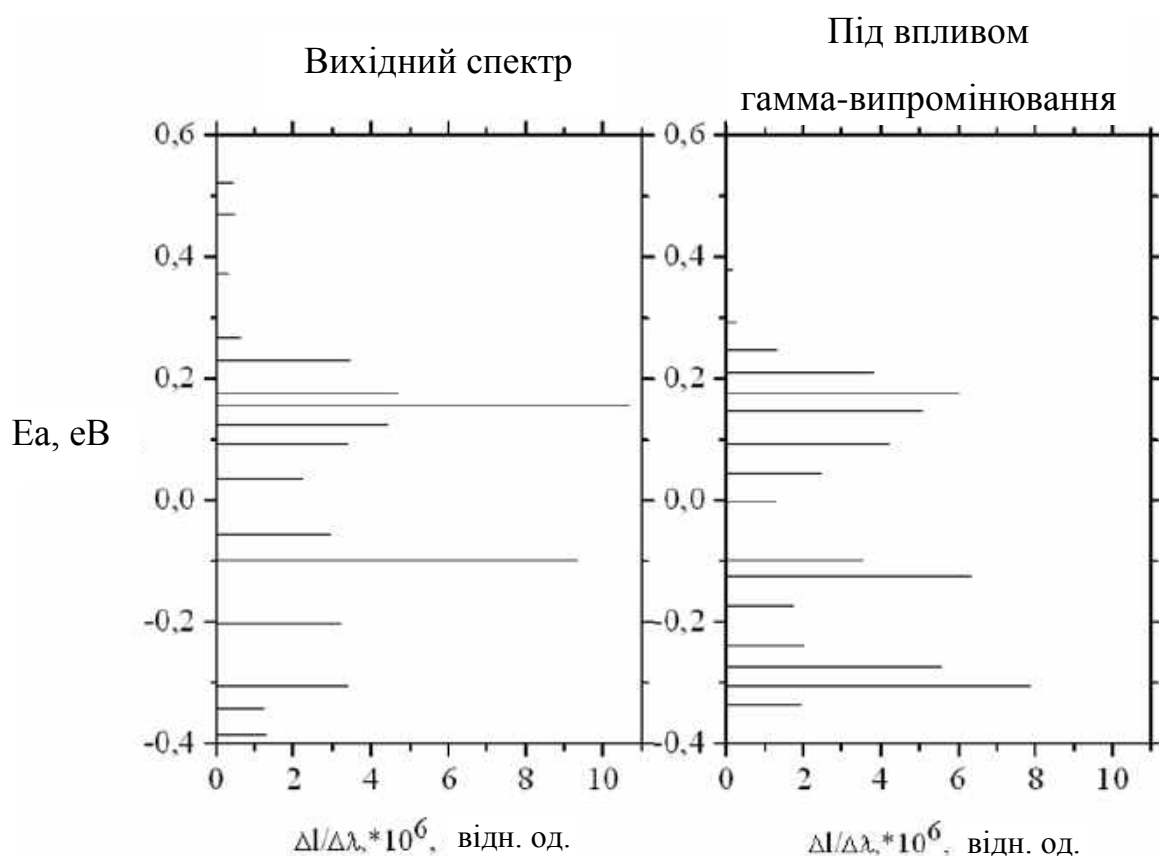


Рис. 3.12. Типовий енергетичний спектр локалізованих станів носіїв заряду в кристалах $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ до і при впливі гамма-випромінювання.

Таким чином, слабкий потік гамма-випромінювання помітно впливає на дійсну й уявну частини комплексної діелектричної проникності кристалів $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ в низькочастотній області. При цьому усереднення отриманих даних

по серії зразків без урахування знака зміни цих величин свідчить про їх зміну з частотою за законом $\sim f^{-n}$. Ця особливість змін обох частин комплексної діелектричної проникності, а також виявлений вплив випромінювання на енергетичний спектр локалізованих станів носіїв дозволяє пояснити вказаний ефект реконструкцією метастабільних асоціатів точкових дефектів.

РОЗДІЛ 4. ВПЛИВ ОБРОБОК НА ОПТИЧНІ, ДІЕЛЕКТРИЧНІ ТА ФОТОЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ КРИСТАЛІВ

4.1. Зміна діелектричних властивостей кристалів $\text{Cd}_{0,86}\text{Zn}_{0,14}\text{Te}$ і ZnSe за шляхом механічного впливу на поверхню

Механічна порізка, шліфування та полірування поверхні зазвичай є невід'ємними складовими процесу виготовлення приладів того чи іншого призначення на основі кристалічних напівпровідників. породжені цими технологічними операціями залишкові механічні напруження можуть чинити неконтрольований вплив на електрофізичні та оптичні властивості кристалів і відповідно на технічні характеристики приладів. З іншого боку, цілеспрямований механічний вплив на кристал може викликати корисну модифікацію його фізичних властивостей. Тому в різних дослідженнях приділяється багато уваги впливу зазначених механічних впливів на електрофізичні та оптичні властивості кристалів.

4.1.1. Вплив механічної обробки поверхні на енергетичний спектр локалізованих станів в кристалах $\text{Cd}_{0,86}\text{Zn}_{0,14}\text{Te}$ і ZnSe

Механічне шліфування та полірування є найбільш простими за технічним виконанням, але разом з тим ефективними способами зміни властивостей

приповерхневих областей кристалів. Однак в деяких випадках результати механічної обробки є важко прогнозованими. Є підстави вважати, що основними причинами впливу зазначеної дії на електронні процеси в приповерхневій області є:

- 1) зміна приповерхневого електростатичного потенціалу кристала [118 - 120];
- 2) зміна приповерхневої кристалічної структури від зернистої (полікристалічної) біля самої поверхні зразка до сильнодеформованої і деформованої в міру віддалення від поверхні;
- 3) утворення дефектів структури і полів залишкових пружних напружень в приповерхневій області.

Відзначимо також, 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 становить інтерес вивчити вплив механічної обробки поверхні на спектральний розподіл діелектричних параметрів кристалів $\text{Cd}_{0,86}\text{Zn}_{0,14}\text{Te}$ і ZnSe .

В ході дослідів отримані сколюванням грані зразків піддавалися різним видам обробки. При виконанні вимірювань 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 і хімічного травлення поверхні виконували за стандартною технологією обробки оптичних елементів. В якості травника застосовували розчин броду в етанолі. У випадку кристалів ZnSe травлення не застосовувалося.

На малюнку 4.1 наведено типові залежності прирістів під дією світла ефективних значень діелектричної проникності $\Delta\epsilon'_{ef}$ і тангенса 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

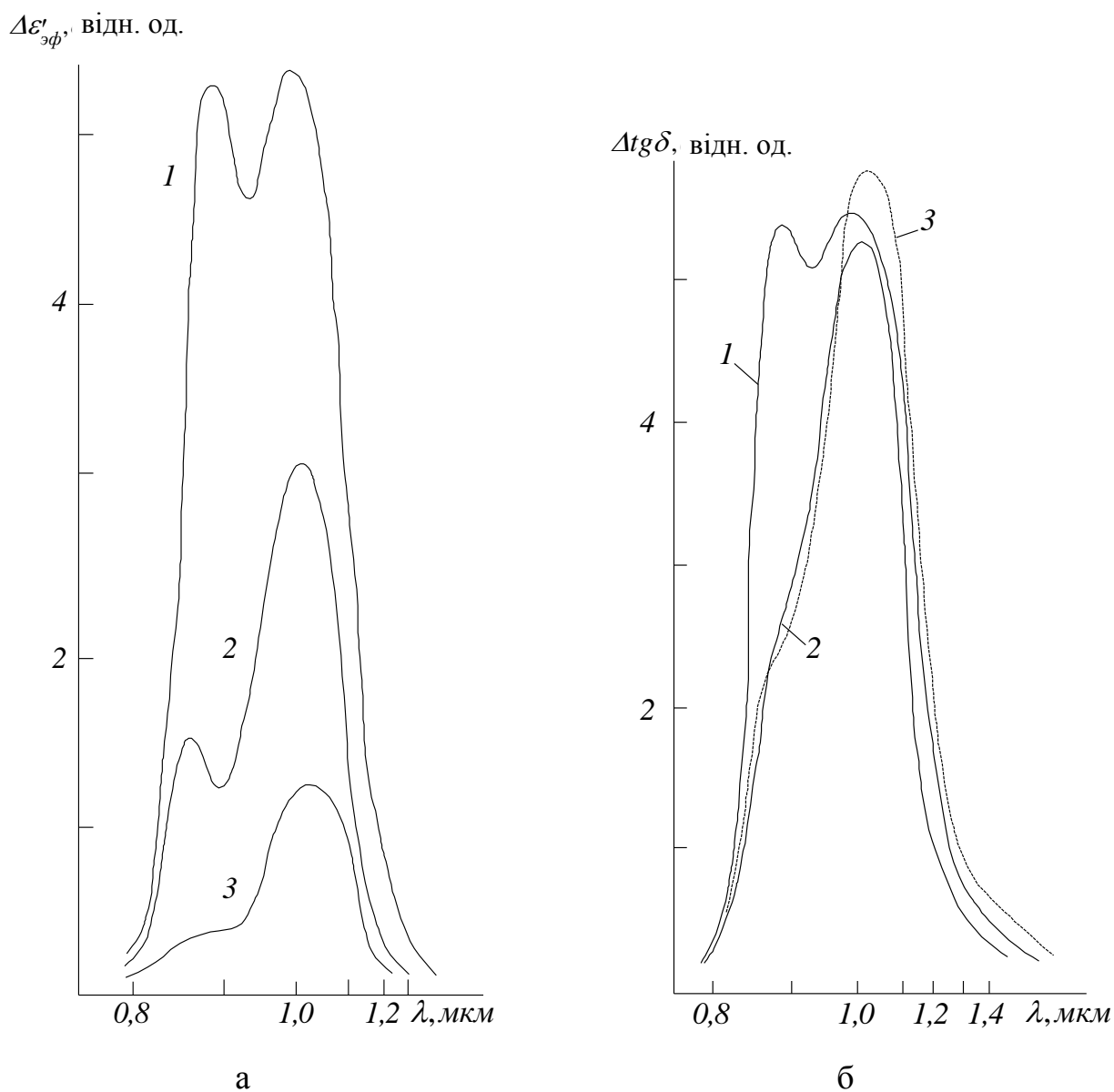


Рис. 1.4. Спектральний розподіл діелектричної проникності (а) і діелектричних втрат (б) в кристалах $Cd_{0,86}Zn_{0,14}Te$, поверхня яких була послідовно піддана хімічному травленню (1), поліруванню (2) і шліфовці (3).

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 пояснюватися зміною швидкості рекомбінації нерівноважних носіїв по мірі збільшення структурної досконалості приповерхневої області [121-123]. Але відзначене зміщення домішкового максимуму, мабуть, 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 [124]. Залишкові пружні напруження в кристалі, очевидно, також сприяють виникненню фотоактивних центрів.

Викликані механічною обробкою поверхні зміни спектральних залежностей $\Delta\varepsilon'_{ef}$ 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 4.1. З таблиці видно, що механічна обробка чинить істотний вплив на локалізовані стани носіїв, що охоплюють широкий спектр їх енергій. Це підтверджує висловлену вище припущення про причини зсуву домішкового максимуму досліджуваних залежностей в результаті механічної обробки. Мабуть даний вплив також призводить до перерозподілу залишкових пружних напружень і руху дислокацій в кристалі, що, в свою чергу, викликає утворення нових і зникнення дефектів структури, що були в кристалі спочатку.

Таким чином, механічне шліфування та полірування мають 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 4.1.

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	

4.1.2. 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 монокристалах [125, 126]. Істотна роль в таких 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 виключатися 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)). Як індентора використовували сталевий конус. Сила, що прикладається до нього, становила 50 гс. Розподіл залишкових пружних напружень в області локального навантаження зразка визначали за допомогою поляризаційного мікроскопа, забезпеченого CCD-камерою. Поляризаторами служили призми Аренса. Розподілу в зразку ефективних значень діелектричної проникності ϵ'_{ef} і тангенса кута діелектричних втрат $tg\delta_{ef}$ досліджували при низькій частоті електричного поля методом, в якому використовується система з нерухомого плаского і рухомого сферичного електродів.

На рисунку 4.2 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 областей характеристики локального 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 малюнку 4.3 наведені зображення в поляризованому ІЧ випромінюванні відбитків, характерних для досліджених кристалів. Ці

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

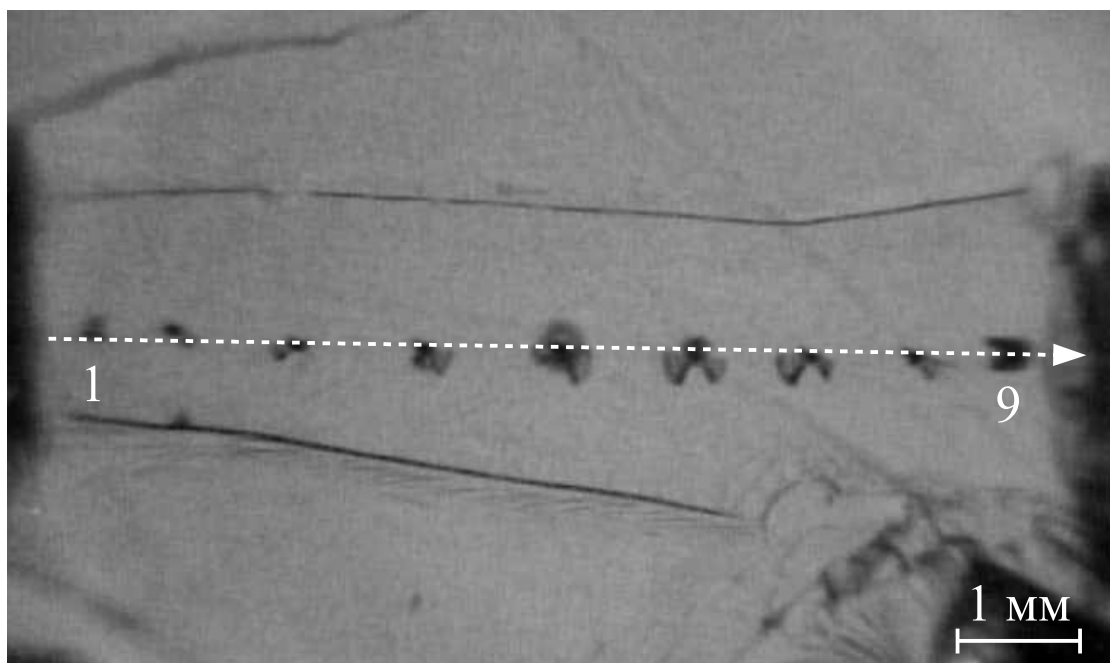


Рис. 4.2. Зображення кристалу $\text{Cd}_{0,86}\text{Zn}_{0,14}\text{Te}$ в проходячому ІЧ випромінюванні. Цифрами 1 і 9 позначені перша і остання області деформування.

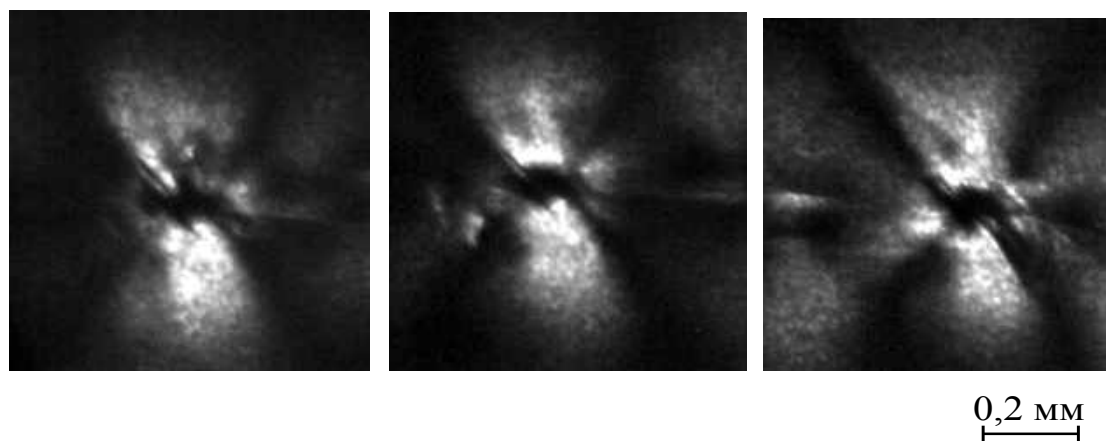


Рис. 4.3. Зображення в поляризованому ІЧ випромінюванні характерних відбитків, що виникли при локальному навантаженні кристала $\text{Cd}_{0,86}\text{Zn}_{0,14}\text{Te}$.

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 іплаского і сферичного електродів. В наших дослідах переміщення рухомого (сферичного) електрода виконували уздовж лінії, показаної на рис. 4.2. Отримані при цьому координатні залежності електроємності й тангенса кута діелектричних втрат системи електроди-зразок показані на рис. 4.4. Звертає на себе увагу наявність в цих 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.

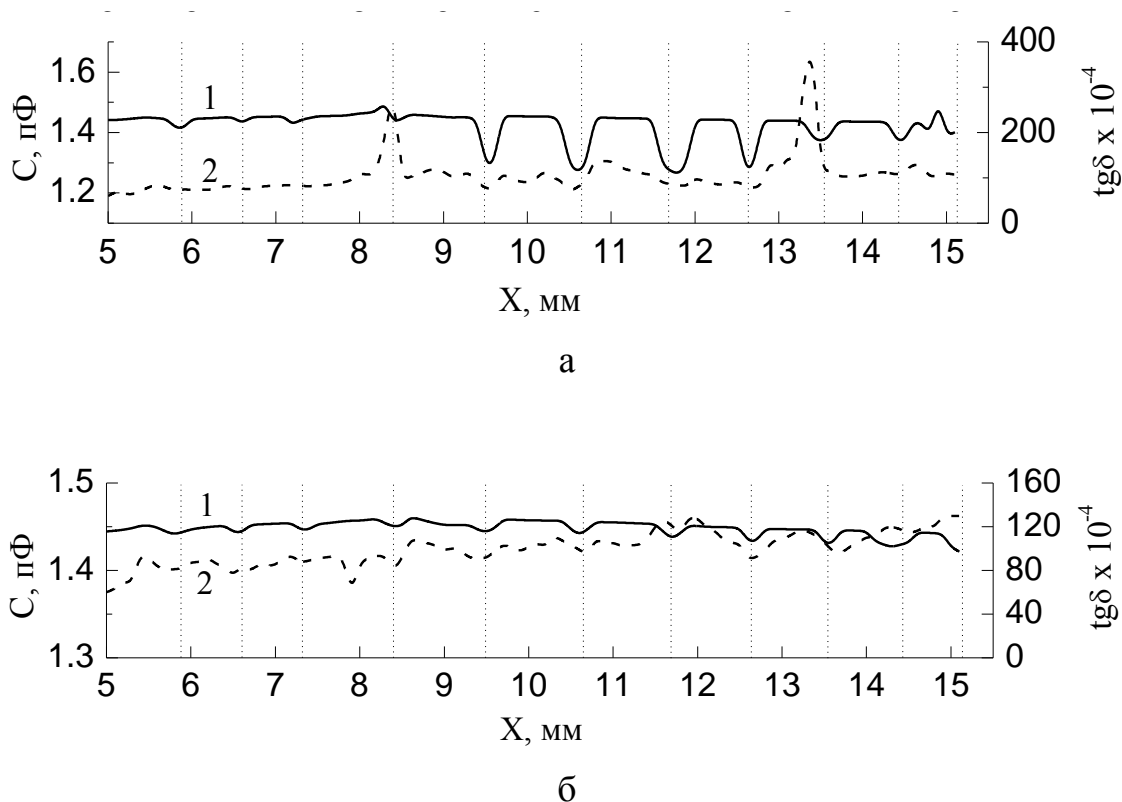


Рис. 4.4. Координатні залежності C (1) і $\operatorname{tg} \delta$ (2) для системи електроди–зразок, виміряні після механічного навантаження (а) і по закінченні доби (б).

$$f = 10 \text{ кГц.}$$

Добре відомо, що залишкові напруження в кристалі, створені в результаті зовнішнього механічного впливу, самовільно релаксують. Саме цим, на наш погляд, пояснюється зміна координатних залежностей C і $tg\delta$ системи електродів зі зразком, що спостерігається по закінченні доби після локального деформування зразка (пор. рис. 4.4 *a* і *б*).

Таким чином, викладені результати свідчать про визначальний вплив залишкових напружень і деформацій, створених локальними деформацією, на електрофізичні властивості досліджених кристалів. На цій підставі можна стверджувати, що й залишкові напруження та деформації, породжені дефектами структури та неоднорідностями ростової природи також мають помітний вплив на електрофізичні властивості кристалів типу CdZnTe.

4.1.3. Вплив механічного шліфування та полірування поверхні на діелектричну неоднорідність кристалів $Cd_{0,86}Zn_{0,14}Te$

Раніше (див. п. 4.1.1) вже зазначалося, що механічне шліфування та полірування є одними з найбільш простих за технічним виконанням, але, разом з тим, досить ефективних способів зміни властивостей поверхні кристалів. Дослідження електрофізичних властивостей приповерхневих областей, підданих зазначеній обробці, дозволяють отримати важливу інформацію про напружено-деформований стан, дефектну структуру приповерхневої області напівпровідника. Однак, виконання таких досліджень ускладнюється особливостями пластичного деформування приповерхневої області конкретного зразка – залежністю деформування від умов досліду, пружних властивостей кристала і його початкової дефектної структури. У зв'язку з цим становило інтерес дослідити сумісний вплив механічної обробки поверхні і початкових неоднорідностей кристала на локальні значення електрофізичних параметрів кристала, що вимірюються за допомогою системи зі сферичного та плоского електродів. Як і в п. 4.1.1, поверхні досліджених зразків піддавали

шліфуванню та поліруванню за стандартною для оптичних елементів технології.

На рисунку 4.5 показані залежності електроємності і тангенса кута діелектричних втрат системи електроди–зразок від координати точки дотику останнього електрода до його поверхні. Ці залежності типові для досліджених кристалів $\text{Cd}_{0,86}\text{Zn}_{0,14}\text{Te}$ і отримані при переміщенні сферичного електрода

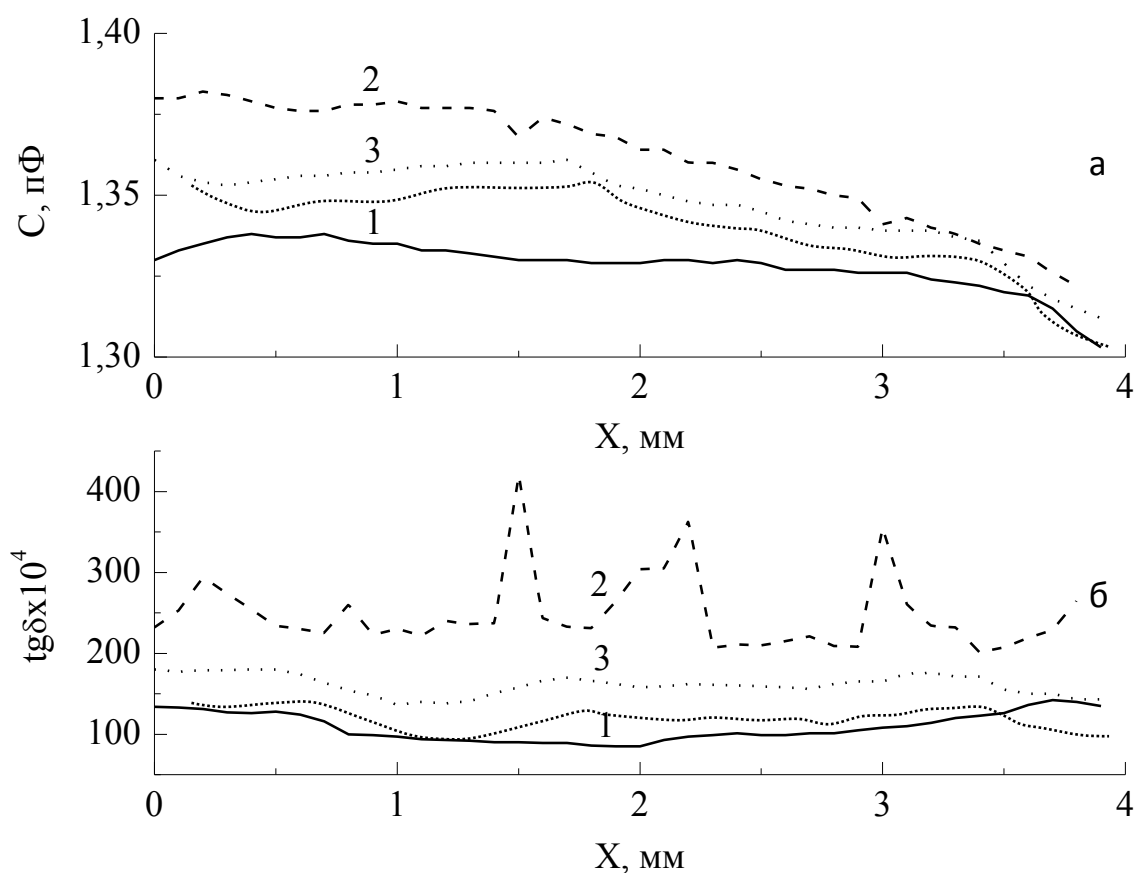


Рис. 4.5. Залежності електроємності (а) і тангенса кута діелектричних втрат (б) системи електроди–зразок від координати x точки контакту рухомого електрода до поверхні зразка, виміряні на поверхні, отриманій сколюванням (1), підданій шліфовці (2) та поліруванню (3), $f = 10$ кГц.

уздовж одного й того ж напрямку на поверхні кристала, яка піддавалася різним видам обробки. Як видно з рисунка, у випадку поверхні, отриманої сколюванням, просторовий розподіл електроємності і тангенса кута діелектричних втрат досить однорідний. Це, очевидно, пояснюється відсутністю в приповерхневій області зразка електрично активних дефектів структури і неоднорідностей. Однак такі дефекти утворюються в результаті механічної шліфовки поверхні кристала (див. криві 2). Подальше її полірування (криві 3) призводить до практично повного зникнення електрично активних неоднорідностей.

Отже механічна шліфовка і подальше полірування спричиняють утворення і, відповідно, зникнення електрично активних дефектів в досліджених кристалах $Cd_{1-x}Zn_xTe$. Це вказує на можливість дослідження електричних неоднорідностей в приповерхневій області кристала за допомогою системи з плоского і сферичного електродів, а також підтверджує зроблений вище висновок про вплив дефектів структури, що породили пружні і електричні поля, на досліджені властивості кристалів $Cd_{1-x}Zn_xTe$.

4.2. Вплив гамма-випромінювання на діелектричні та оптичні властивості кристалів $Cd_{1-x}Zn_xTe$, а також на технічні характеристики детекторів випромінювання на їхній основі

Ще в середині минулого сторіччя розпочалися активні дослідження впливу іонізуючого випромінювання різної природи на фізичні властивості матеріалів. Але й до теперішнього часу такі дослідження не втратили своєї актуальності. Цьому є кілька причин. По-перше, з того часу з'явилася велика кількість нових матеріалів, а отже необхідність уточнення відомих положень радіаційної фізики стосовно цих об'єктів досліджень. По-друге, суттєво розширилось коло проблем, пов'язаних з впливом радіації на властивості матеріалів, які

потребують свого вирішення. Зокрема, у випадку матеріалів, що використовуються для реєстрації гамма-випромінювання, окремий інтерес становить вплив такого випромінювання на електрофізичні й оптичні властивості матеріалів. Адже суттєвий вплив випромінювання на ці властивості, вочевидь, обмежує умови використання матеріалів в детекторах випромінювання.

4.2.1. Вплив ультрамалих доз гамма-випромінювання на діелектричні властивості кристалів

Загальновідомо, що вплив великих доз іонізуючого випромінювання різної природи викликає необоротне погіршення електричних й оптичних властивостей кристалічних напівпровідників. Разом з тим, ще в 80х роках минулого століття було встановлено протилежний ефект, тобто поліпшення властивостей напівпровідників в результаті впливу іонізуючого випромінювання, доза якого мала. Наприклад, для кристалів GaAs, опромінених гамма-квантами, ця доза становить всього $D = 10^3-10^5$ Р [127]. Зазначена особливість радіаційного впливу на напівпровідники отримала назву «ефект малих доз». Загальним в запропонованих різними авторами поясненнях даного ефекту є припущення про визначальний вплив похідної дефектності кристала на процеси, обумовлені радіаційним впливом [див. напр. 128]. При цьому передбачається, що на початковому етапі впливу переважають перетворення точкових дефектів, їх гетерування, дифузія й участь в інших процесах, єдиним результатом яких є зниження вихідної дефектності кристала. Однак подальший етап радіаційного впливу характеризується істотним збільшенням концентрації радіаційних дефектів і, як наслідок, їх домінуючим впливом на згадані властивості напівпровідників.

Кристали твердого розчину $Cd_{1-x}Zn_xTe$ ($x = 0,10-0,20$), як уже згадувалось, є одними з найбільш перспективних матеріалів для детекторів іонізуючих

випромінювань, що працюють при кімнатній температурі. Але це застосування кристалів обмежується складним і взаємопов'язаним впливом на їхні електричні властивості власних дефектів структури, неоднорідностей розподілу компонентів і відхилення складу від стехіометричного [25]. Зазначений вплив дефектів і неоднорідностей на властивості підтверджується виявленням в низькочастотній області аномально високих значень дійсної частини ϵ' комплексної діелектричної проникності ϵ^* твердих розчинів $\text{Cd}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Te}$ [129]. Тому представляло інтерес дослідити вплив ультрамалих доз іонізуючого випромінювання на низькочастотні діелектричні властивості кристалів $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$.

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 і 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 (11,5 [7]), 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 поводить з частотою й уявна частина ϵ'' .

На рис. 4.6 наведені залежності обох частин ϵ^* кристалів $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ від експозиційної зони гамма-випромінювання. Як видно, на початковому етапі збільшення D є тенденція до зменшення ϵ' , яка потім змінюється протилежною.

Причому ця особливість залежності ε' (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 [127].

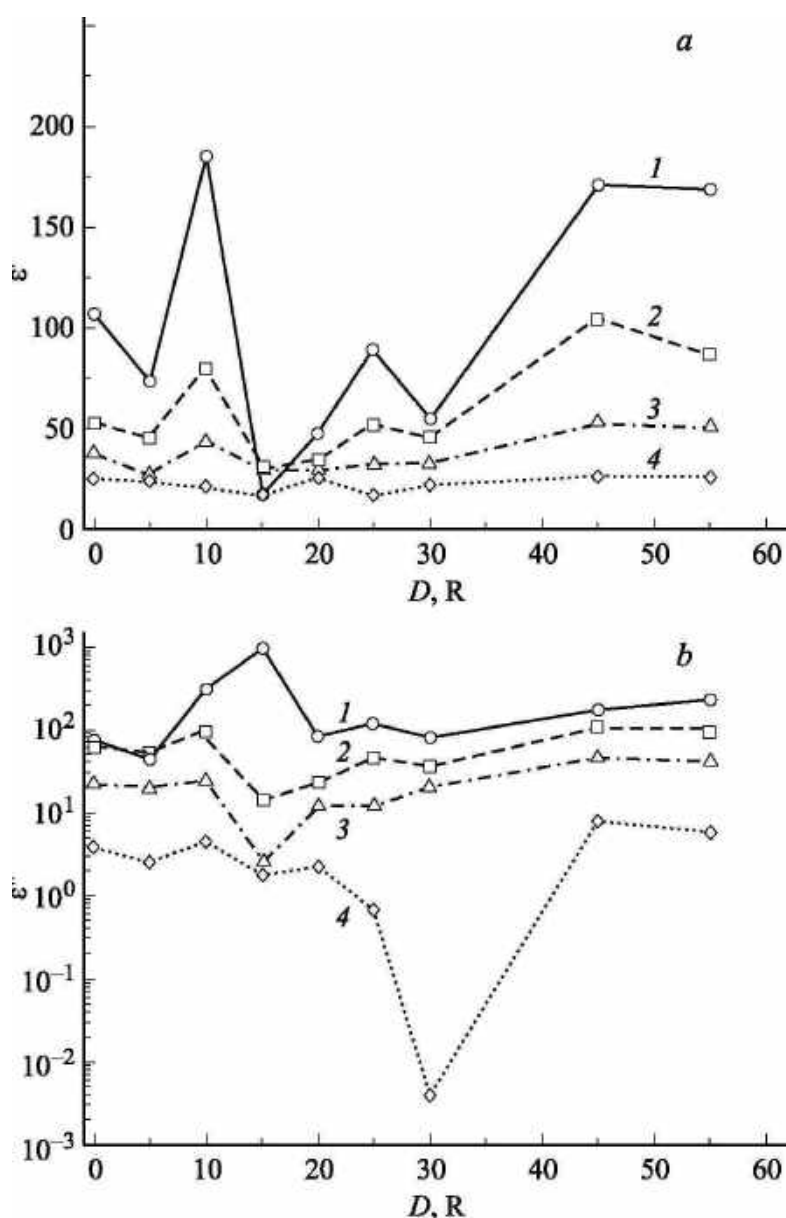


Рис. 4.6. Дозові залежності дійсної (а) та уявної (б) частин комплексної діелектричної проникності кристалів $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$, виміряні при частотах електричного поля 12, 25, 90 і 103 Гц (криві 1-4, відповідно).

Ключову роль в описаних змінах електричних властивостей кристалів $Cd_{1-x}Zn_xTe$, 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 [25]. 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 за їхньою участю. Це визначає р-тип електропровідності, типовий для вирощених з розплаву кристалів $Cd_{1-x}Zn_xTe$. Оскільки деякі із зазначених та інші дефекти, що знаходяться в електрично зарядженому стані, розподілені в об'ємі неоднорідно, енергетична діаграма кристала має вигляд, показаний на рис. 4.7а.

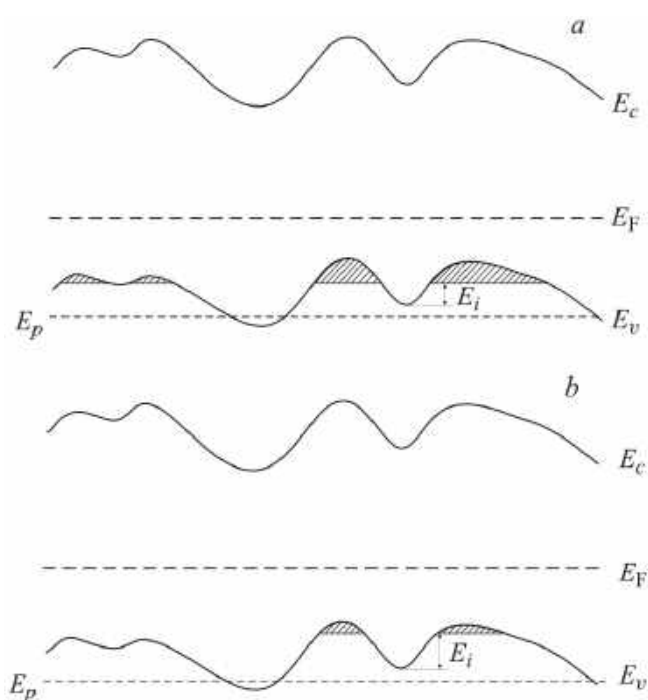


Рис. 4.7. Енергетична діаграма кристалів $Cd_{1-x}Zn_xTe$ до радіаційного впливу (а) і на його початковому етапі (б).

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 свідчить 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 кристалічних напівпровідників [131]. Початковий стан системи власних дефектів структури кристала такий, що в ній домінують дефекти акцепторного типу, і рівень E_F розташований досить близько до верху ВЗ (рис. 4.7а). 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 [43].

На початковому етапі радіаційного впливу спрямованість змін в системі дефектів структури досліджених кристалів визначається нерівноважністю її стану. Протікають при цьому різноманітні процеси: перетворення вихідних дефектів, їхня взаємодія з дефектами радіаційної природи, дифузія і гетерування дефектів [128, 131], а також інші, – мають своїм загальним результатом зниження нерівноважності стану зазначеної системи. Причому ця зміна стану, вочевидь, пов'язана зі зменшенням концентрації атомів Те 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. 4.7 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 [132]. 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. 4.6).

Відзначимо деяку відмінність залежностей $\varepsilon'(D)$ і $\varepsilon''(D)$ одну від одної. Так, при частоті електричного поля 12 Гц (пор. *a* і *б* рис. 4.5) в останній залежності спостерігається максимум, відсутній в першій. Це 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 використовувалося 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. Очікувалося, 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 малий, то для його виявлення потрібно усереднити результати вимірювання по досить великій кількості зразків. У наших експериментах їхня кількість склала 24. У табл. 4.2 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.

Таблиця 4.2

Початковий вміст X , зміна вмісту після впливу іонізуючого випромінювання ($D = 30 \text{ P}$) ΔX і при повторному вимірюванні $|\delta X|$ для серії зразків $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$

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

Таким чином, ультрамалі дози гамма-випромінювання істотно впливають на діелектричні властивості кристалів $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ з аномальною поляризованістю 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 сторону надлишку Te. Встановлені закономірності важливі з точки зору як модифікації іонізуючим випромінюванням електричних властивостей зазначених кристалів, так і прогнозування стабільності технічних характеристик електронних приладів, які піддаються радіаційному впливу.

4.2.2. Вплив ультрамалих доз гамма-випромінювання на характеристики детекторів з кристалів $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$

Вище відзначалось, що питання про вплив іонізуючого випромінювання на стабільність технічних характеристик детекторів випромінювання має важливе як наукове, так і практичне значення, оскільки ресурс цих приладів є однією з

основних їх експлуатаційних характеристик. З іншого боку, закономірності зміни цих характеристик детекторів зі збільшенням експозиційної дози випромінювання важливі для з'ясування причин незворотних змін електричних і фотоелектричних властивостей кристалів під дією випромінювання.

У попередньому підрозділі розглянуто ефект ультрамалих доз, що полягає в зміні обох частин комплексної діелектричної проникності кристалів під дією експозиційних доз гамма-випромінювання порядку десятків рентген. Необхідно зауважити в зв'язку з цим, що в літературі [133] повідомлялося про значне погіршення характеристик детекторів гамма-випромінювання на основі кристалів $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ в результаті дії значно більшої дози (25 кГр). Звідси випливає необхідність ще одного експерименту – дослідження впливу ультрамалих доз гамма-випромінювання на характеристики детекторів, виготовлених з досліджених кристалів.

В ході проведених дослідів детектори опромінювали випромінюванням ^{60}Co (енергія гамма-квантів 1,3 МеВ). Детектори мали розмір $5 \times 5 \times 3$ мм та золоті контакти. Випромінювання діяло на поверхню детектора, що вільна від контактів. Після кожної експозиційної дози випромінювання в інтервалі доз 5–50 Р, яка змінювалась з кроком 5 Р, вимірювали енергетичну роздільну здатність (FWHM) для гамма-квантів ^{137}Cs (енергія кванта 661,7 кеВ) і ^{241}Am (енергія кванта 59,54 кеВ), а також добуток часу життя на рухливість нерівноважних носіїв $\mu\tau$ кристалічних детекторів. Було важливо порівняти детектування γ -квантів з різною енергією, оскільки на відміну від квантів з меншою енергією більш високоенергетичні кванти поглинаються практично всім об'ємом детектора, а не його приповерхневим шаром [134]. Одержані дозові залежності FWHM наведені на рис. 4.8.

Як видно з рисунка, в інтервалі доз до 35 Р не відбувається помітної зміни енергетичної роздільної здатності при детектуванні випромінювання ^{137}Cs , але значно погіршується роздільна здатність для випромінювання ^{241}Am .

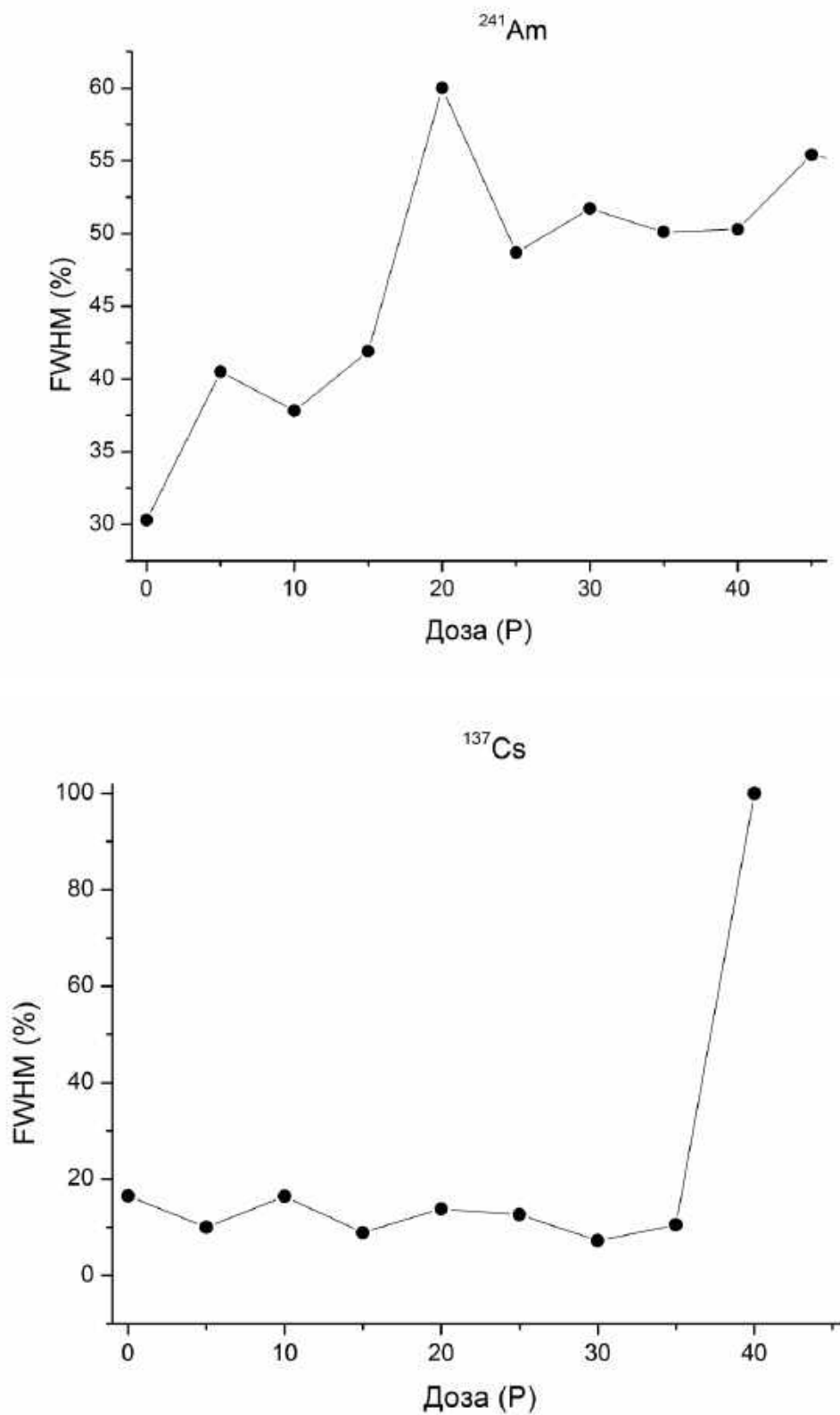


Рис. 4.8. Дозові залежності енергетичної роздільної здатності детекторів випромінювання на основі кристалів $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ при реєстрації різних гамма-квантів.

Різний характер дозових залежностей енергетичної роздільної здатності детекторів для квантів ^{137}Cs та ^{241}Am можна пояснити різним ступенем поглинання цих квантів детектором: кванти ^{137}Cs з порівняно більшою енергією поглинаються всім об'ємом детектора, а кванти ^{241}Am з меншою – лише його приповерхневим шаром. Дія квантів ^{60}Co при накопиченні дози, природно, стимулює дифузію точкових дефектів. Досягнувши поверхні кристала, вони локалізуються на ній. В результаті відбувається зменшення концентрації точкових дефектів в об'ємі детектора внаслідок збільшення їх концентрації поблизу поверхні. З цим припущенням узгоджується неодноразово відзначена в роботі ключова роль саме вакансій кадмію в формуванні електричних і фотоелектричних властивостей досліджених кристалів.

Окремий інтерес, на нашу думку, становить дозова залежність добутку часу життя на рухливість нерівноважних носіїв заряду в досліджених детекторів при реєстрації квантів ^{241}Am (рис. 4.9). З рисунка видно, що в усьому інтервалі доз параметр $\mu\tau$ має тенденцію до зменшення. Ця особливість властивостей детекторів вимагає додаткових досліджень. На підставі одержаних даних можна лише припустити, що, параметр $\mu\tau$ і роздільна здатність визначаються різними електронними процесами, що контролюються точковими дефектами.

Викладені дані дозволяють зробити висновок, що характеристики виготовлених з кристалів $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ детекторів гамма-випромінювання різним чином змінюються зі зміною експозиційної дози випромінювання в залежності від енергії гамма-квантів. Ця відмінність пов'язана з точковими дефектами, що утворилися при рості кристалів з розплаву.

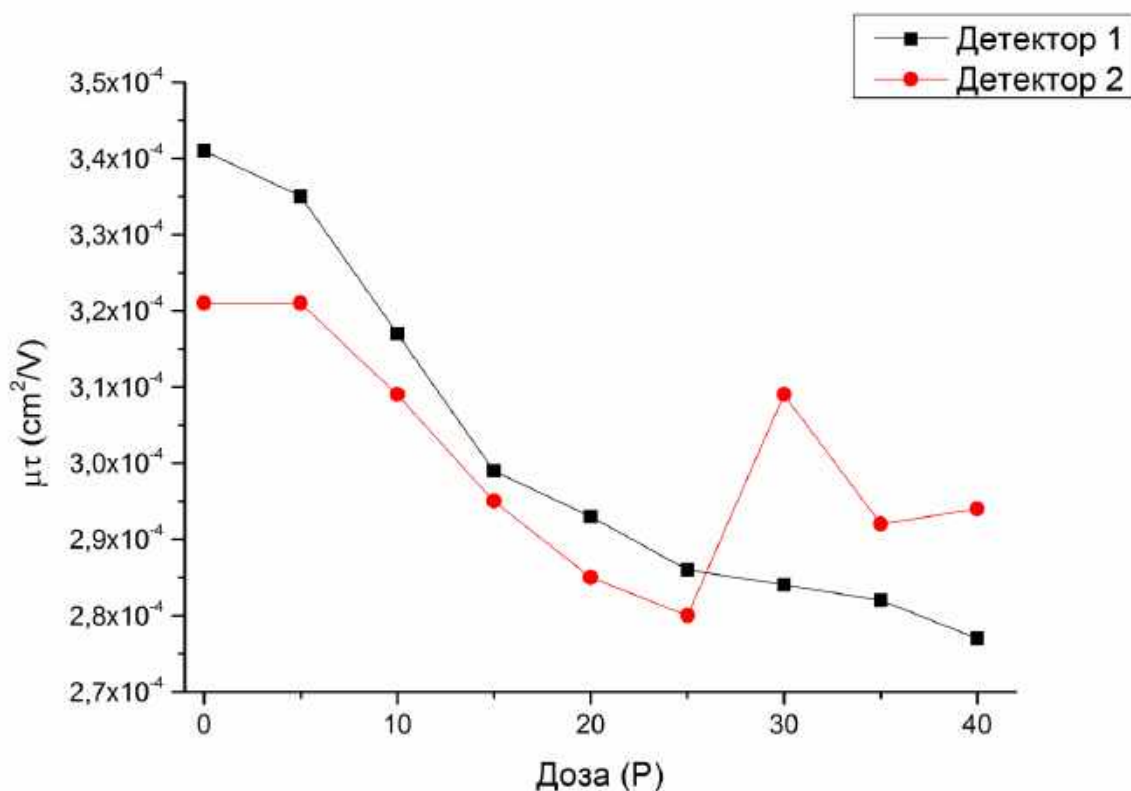


Рис. 4.9. Дозові залежності добутку рухливості на час життя нерівноважних носіїв заряду детекторів з кристалів $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$.

4.2.3. Вплив великих доз гамма-випромінювання на низькотемпературну фотолюмінесценцію кристалів

У п. 3.2 показано, що при низьких температурах спектр випромінювання люмінесценції досліджених кристалів чутливий до центрів, утворених за участю вакансій Cd. Згідно з наведеними вище результатами, такі дефекти утворюються при досить великих дозах гамма-випромінювання. Тому становило інтерес дослідити зміни зазначеного спектра, обумовлені впливом на кристал досить великих доз випромінювання.

Основні особливості методики люмінесцентних досліджень описані в тому ж пункті. Тому залишається лише додати, що для збудження люмінесценції кристалів застосовувалося випромінювання лазерів з довжиною генерації 532

нм, накачування яких проводилася напівпровідниковими світлодіодами. Кристали містили легуючу домішку в концентрації $8 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$.

На рис. 4.10 наведені спектри ФЛ, що спостерігалися на зразку до і після впливу гамма-випромінювання ^{60}Co .

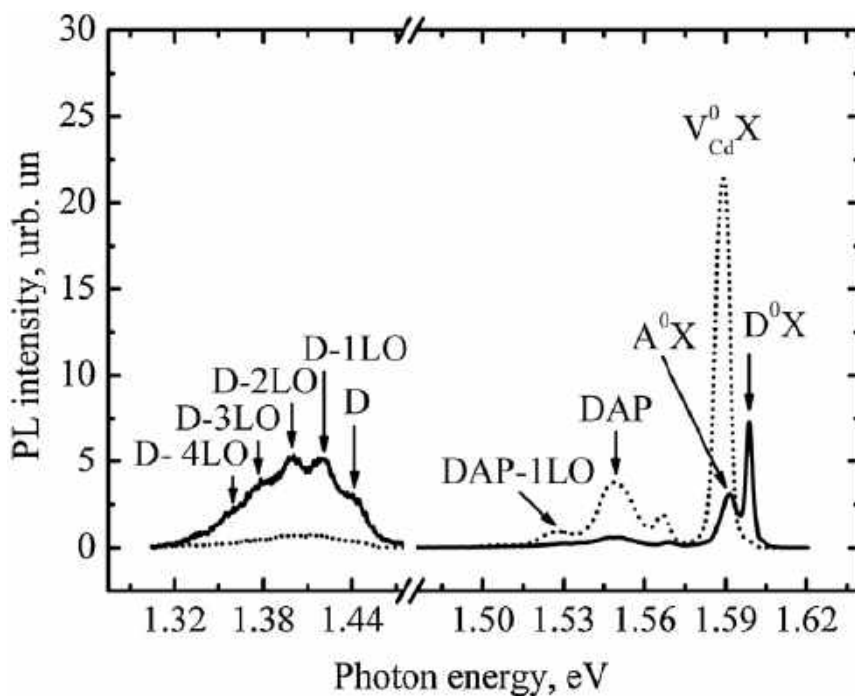


Рис. 4.10. Спектри фотолюмінесценції кристалів $\text{Cd}_{0,95}\text{Zn}_{0,05}\text{Te}$ при 5 К: без опромінення (суцільна лінія) і опроміненних гамма-квантами дозою 10 кГр (пунктир).

Як бачимо, такий радіаційний вплив зумовив істотні зміни спектра люмінесценції, головними з яких, на наш погляд, є наступні. По-перше, в результаті впливу зменшилася інтенсивність смуг D^0X і D . Очевидно, це обумовлено зниженням концентрації відповідних центрів випромінювальної рекомбінації внаслідок їх перетворення в центри іншого складу під дією радіації. По-друге, важливим наслідком впливу гамма-випромінювання є зростання інтенсивності ліній A^0X і DAP , які обумовлені рекомбінацією носіїв на центрах, що включають вакансії Cd .

Оскільки зазначені дефекти надають визначальний вплив на систему власних дефектів в кристалах $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ [110], то нам уявлялося важливим

дослідити дозову залежність ліній A^0X і DAP в інтервалі доз 10–100 кГр. Таку залежність для інтенсивності обох ліній наведено на рис. 4.11.

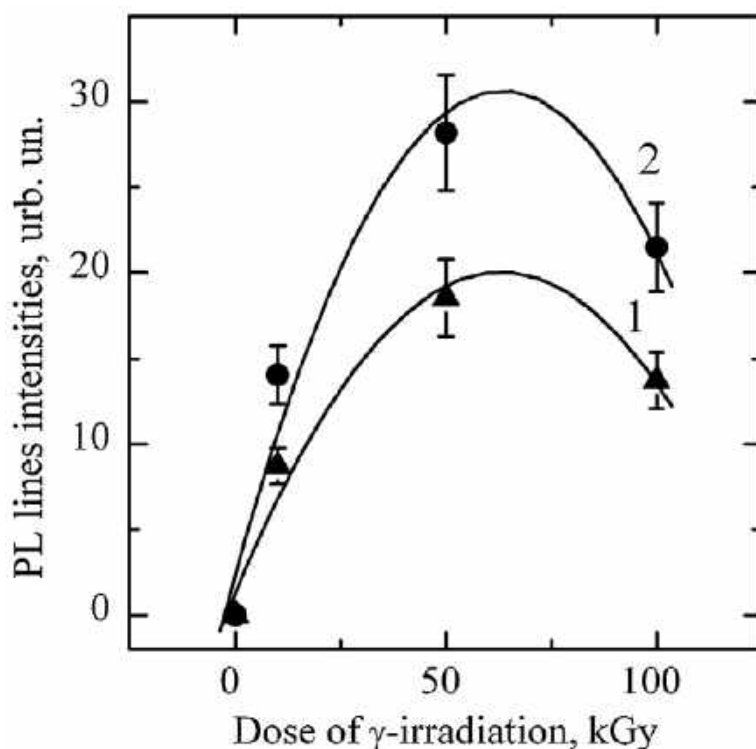


Рис. 4.11. Дозові залежності інтенсивностей емісійних ліній DAP (1) і V_{Cd}^0 (2) в спектрах фотолюмінесценції кристалів $Cd_{0.95}Zn_{0.05}Te$ при 5 К.

З рис. 4.11 видно, що дозова залежність ліній люмінесценції містить максимум, який припадає на дозу $D \approx 50$ кГр. При більших дозах спостерігається зниження інтенсивності обох ліній люмінесценції. Ці особливості зміни оптичних властивостей кристалів в результаті радіаційного впливу можуть пояснюватися збільшенням концентрації центрів безвипромінювальної рекомбінації. Вплив таких центрів на час життя нерівноважних носіїв заряду в досліджених кристалах і відповідно на технічні характеристики виготовлених на їх основі детекторів гамма-випромінювання ϵ , за нашим переконанням, предметом додаткових дослідів.

Таким чином, гамма-випромінювання, доза якого складає 10–100 кГр, істотно впливає на спектр низькотемпературної люмінесценції досліджених

кристалів. Цей вплив визначається збільшенням концентрації центрів, утворених за участю вакансій Cd, і центрів безвипромінювальної рекомбінації носіїв в інтервалах доз 10–50 кГр і 50–100 кГр відповідно.

Список використаних джерел

1. Монокристаллы группы $A^{II}B^{VI}$. Выращивание, свойства, применение. Харьков, Исма, 2002. 244 с.
2. F. Bassani, S. Tatarenko, K. Saminadayar, N. Magnea, R.T. Cox, A. Tardot, C. Gratterpain. Indium doping of CdTe and Cd_{1-x}Zn_xTe by molecular-beam epitaxy: Uniformly and planar-doped layers, quantum wells, and superlattices // *J. Appl. Phys.* – 1992. – Vol. 72, No. 7. – P. 2927-2940.
3. Универсальный точечный емкостной зонд для исследования параметров полупроводников / Бровкин Ю.Н., Жиделев Б.В., Костылев С.А., Прохорьев Е.Ф. // *ПТЭ* 1978, N 6, С. 187-188.
4. С.В. Олійник, О.М. Чугай, С.Л. Абашин, В.К. Комарь, С.В. Сулима “Спосіб визначення розподілу електрофізичних неоднорідностей в кристалічних матеріалах”, Патент України № 92595, G 01 J 5/50, опубліковано 25.11.2010.
5. Schlesinger T. E, Toney J. E., Yoon H., Leed E. Y., Brunett V.A., Franks L., James R.B. Cadmium zinc telluride and its use as a nuclear radiation detector material // *Materials Science and Engineering*. 2001. Vol. 32, N. 4–5. P. 103–189.
6. Батавин В. В. Контроль параметров полупроводниковых материалов и эпитаксиальных слоев. М.: Советское радио, 1976. 104 с.
7. Antonis P. De, Morton E. J., Menezes T. Measuring the bulk resistivity of CdZnTe single crystal detectors using a contactless alternating electric field method // *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip.* 1996. Vol. 380, N 1–2. P. 157–159.
8. Чугай О. М., Абашин С. Л., Морозов Д. С., Олійник С. В. Спосіб вимірювання питомого електроопору високоомних твердих розчинів напівпровідників: пат. 92595 Україна, № G01R 31/26; заявл. 17.06.2008; опубл. 25.03.10, Бюл. № 6.
9. Komar V. K., Migal V. P., Chugai O. N., Puzikov V. M., Nalivaiko D. P., Grebenyuk N. N.. Investigation of localized states in cadmium zinc telluride

- crystals by scanning photodielectric spectroscopy. // *Appl. Phys. Lett.* 2002, Vol. 81, N 22. P. 4195-4197.
10. Франк М., Штольц В. Твердотельные дозиметры ионизирующего излучения. М.: Мир. 1979. С. 238–239.
 11. Кашерников П. Г., Лодыгин А. Н., Мартынов С. С., Хрунов В. С. Неполяризующиеся детекторы излучений на основе монокристаллов широкозонных полупроводников // *Физика и техника полупроводников.* 1999. Т. 39, вып. 12. С. 1475–1478.
 12. Мигаль В. П., Рвачев А. Л., Чугай О. Н. Релаксационная поляризация в кристаллах $ZnS_{1-x}Se_x$ при фотовозбуждении // *Физика и техника полупроводников.* 1985. Т. 19, вып. 8. С. 1517–1519.
 13. Åbro, E., Johansen G. A. Low noise gamma-ray and X-ray detectors based on CdTe-materials // *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip.* 1996. Volume 377, Issues 2–3. P. 470–474.
 14. Hecht K. Zum Mechanismus des lichtelektrischen Primärstromes in isolierenden Kristallen // *Z. Phys.* 1932. Vol. 77, N 3. P. 235–245.
 15. Redus B. Efficiency of Amptek XR-100T-CdTe and -CZT Detectors Application Note ANCZT-1 Rev 2. Amptek Inc. 2002. P. 1–8.
 16. Van Scyoc J. M., Brunett B. A., Yoon H., Gilbert T. S., Hilton N. R., Lund J. C., James R. B. Spatial mapping of cadmium zinc telluride materials properties and electrical response to improve device yield and performance // *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip.* 1999. Vol. 428, N. 1. P. 1–7.
 17. Петросян С. Г., Шик А. Я., Фотопроводимость неоднородных полупроводниковых твёрдых растворов. // *Письма в ЖЭТФ.* 1982. Т. 35, в. 9. С. 357–59.
 18. Берг Н. А., Вавилова Л. С., Ипатова И. П., Капитонов В. А., Мурашова А. В., Пихтин Н. А., Ситникова А. А., Тарасов И. С., Щукин В. А. Спонтанно формирующиеся периодические InGaAsP-структуры

- с модулированным составом // Физика и техника полупроводников. 1999. Т. 33, № 5. С. 544-548.
19. Середин П. В., Домашевская Э. П., Арсентьев И. Н., Винокуров Д. А., Станкевич А. Л., Prutskij T. Сверхструктурное упорядочивание в твердых растворах $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ и $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}$ // Физика и техника полупроводников. 2013. Т. 47, в. 1. С. 3–8.
20. Zunger A. Compositional Modulation and Ordering in Semiconductors. Spontaneous Atomic Ordering in Semiconductor Alloys: Causes, Carriers, and Consequences // MRS Bulletin. 1997. Vol. 22 (07). P. 20–26.
21. Komar V.K., Abashin S.L., O.N. Chugai, Gerasimenko A.S., Gorbenko I.S., Oleynick S.V., Sulima S.V., Volosiuk V.K., Zherebiatiev D.P. Composition Irregularities And Electrophysical Properties of Melt-Grown CdZnTe Crystals // Abstracts of the 16th International Conference on Crystal Growth (ICCG-16), Beijing, China. 2010. PC 265.
22. Norton P. HgCdTe Infrared Detectors // Opto-Electronics Review. 2002. Vol. 10, N 3. P. 159–174.
23. Hermon H., Schieber M., James R. B., Lund J., Antolak A., Morse D., Kolesnikov N. N., Ivanov Y., Goorsky M., Yoon H., Toney J., Schliesinger T. Homogeneity of CdZnTe detectors // Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip. 1997. Vol. 410, N 1. P. 100–106.
24. Corregidor V., Diéguez E., Castaño J. L., Fiederle M., Babentsov V., Fauler A., Benz K. Correlation of resistivity with zinc content in a vapor grown (Cd,Zn)Te:Se. // Applied Physics Letters. 2002. Vol. 81, N. 27. P. 5153–5155.
25. Schliesinger T. E., Toney J. E., Yoon H., Leed E. Y., Brunett B.A., Franks L., James R.B. Cadmium zinc telluride and its use as a nuclear radiation detector material // Materials Science and Engineering. 2001. Vol. 32, N. 4–5. P. 103–189.

26. Астафьева Н. М. Вейвлет-анализ: основы теории и примеры применения // УФН. 1996. Т. 166, вып. 11. С. 1145-1170.
27. Дремин И. М., Иванов О. В., Нечитайло В. А. Вейвлеты и их использование // УФН. 2001. Т. 171, № 5. С. 465-501.
28. Ткаль В. А., Петров М. Н., Воронин Н. А. Устранение фоновой неоднородности на изображениях дефектов структуры монокристаллов с использованием вейвлет-анализа // Тезисы докладов XIV Национальной конференции по росту кристаллов (НКРК-2010), 6–10 декабря 2010 г. 2010. Т. 2. Москва, 2010. С. 327–328.
29. Смоленцев Н. К. Основы теории вейвлетов. Вейвлеты в MATLAB. М.: ДМК Пресс, 2005. 304 с.
30. Misiti M., Misiti Y., Oppenheim G., Poggi J.-M. Wavelet Toolbox For Use with MATLAB Version 2.2. MathWorks. 2002. 934 p. [Электронный ресурс]. Режим доступа: http://opencourse.ncyu.edu.tw/ncyu/file.php/30/Wavelet_Toolbox-User_Guide.pdf, (дата звернення 26.04.2018)
31. Баранский П. И., Ключков В. П., Потыкевич И. В. Полупроводниковая электроника. Свойства материалов. Справочник. Киев: Наукова думка. 1975. 704 с.
32. Wei S.-H., Ferreira L. G., Zunger A. First-principles calculation of temperature-composition phase diagrams of semiconductor alloys // Physical Review B. 1990. Vol. 41, N 12. P. 8240–8269.
33. Канищев В. Н. О природе колебаний фронта кристаллизации разбавленного бинарного расплава в начальном переходном процессе // ЖЭТФ. 2013. Т.144, в. 6. С. 1165–1173.
34. Verezub N. A., Prostomolotov A. I., Berdnikov V. S. The phenomenon of thermal instability in Czochralski hydrodynamic model: physical and numerical simulation // Book of Abstracts: 17th International Conference on Crystal Growth and Epitaxy (ICCG-17). August 11-16 2013. Warsaw, 2013. P. 58–60.

35. Чумакова С. П., Тихомирова Н. А., Гинзберг А. В., Лисецкая Е. К., Комарь В. К. Визуализация ростовых неоднородностей полупроводников с помощью жидких кристаллов // ПЖТФ. 1987. Т.13, вып.22. С. 1379–1384.
36. Toney J. E., Brunett B. A., Schlesinger T. E., Van Scyoc J. M., James R. B., Schieber M., Goorsky M., Yoon H., Eissler E., Johnson C.. Uniformity of $Cd_{1-x}Zn_xTe$ grown by high-pressure Bridgman // Nucl. Instr. and Meth. A. 1996. Vol. 380 (1). P. 132-135.
37. Fiederle M., Fauler A., Konrath J., Babentsov V., Franc J., James R. B. Comparison of undoped and doped high resistivity CdTe and (Cd, Zn)Te detector crystals // IEEE Trans. Nucl. Sci. 2004. Vol. 51, N 4. P. 1864–1868.
38. Li G., Zhang X., Hua H., Jie W. A modified vertical Bridgman method for growth of high-quality $Cd_{1-x}Zn_xTe$ crystals // J. Electron. Mater. 2005. Vol. 34, N 9. P. 1215–1224.
39. Berlincourt D., Jaffe H., Shiozawa L. R. Electroelastic Properties of the Sulfides, Selenides, and Tellurides of Zinc and Cadmium // Phys. Rev. 1963. Vol. 129, N 3. 1009–1017.
40. Strzalkowski I., Joshi S., Crowell C. R. Dielectric constant and its temperature dependence for GaAs, CdTe, and ZnSe // App. Phys. Let. 1976. Vol. 28, N 6, P. 350–352.
41. Azoulay M., Rotter S., Gafni G., Roth M. The crystalline quality distribution in CdZnTe single crystal correlated to the interface shape during growth // Journal of Crystal Growth. 1992. Vol. 116, N 3-4. P. 515 – 517.
42. Комарь В. К., Мигаль В. П., Наливайко Д. П., Чугай О. Н. Диэлектрические свойства кристаллов $Cd_{1-x}Zn_xTe$, выращенных из расплава // Неорг. материалы. 2001. Т. 37, №5. С. 540–543.
43. Поплавко Ю. М. Физика диэлектриков. Киев: Вища школа, 1980. 400 с.

44. Вейс А. Н., Нащекин А. В. Оптическое отражение в твердых растворах $(\text{Pb}_{0,78}\text{Sn}_{0,22})_{1-x}\text{In}_x\text{Te}$ с высоким содержанием индия // Физика и техника полупроводников. 2003. Т. 37, № 4. С. 398–401
45. Chu M., Terterian S., Ting D., Wang C.C., Gurgenian H. K., Mesropian Sh. Tellurium antisites in CdZnTe // Appl. Phys. Lett. 2001. Vol. 79. N 17. P. 2728–2731
46. Shin S. H., Bajaj J., Moudy L. A., Cheung D. T. Characterization of Te precipitates in CdTe crystals // Appl. Phys. Lett. 1983. Vol. 43, N 1. P. 68–71.
47. Havrilak C. J., Jones K. A., Lynn K. G. Etch pit density in single crystal CdZnTe and CdTe correlated with growth parameters. // Proc. SPIE 8142, Hard X-Ray, Gamma-Ray, and Neutron Detector Physics XIII. 2011. 81421A.
48. Schieber M., Schlesinger T. E., James R. B., Hermon H., Yoon H., Goorsky M. Study of impurity segregation, crystallinity, and detector performance of melt-grown cadmium zinc telluride crystals // Journal of Crystal Growth. 2002, N 237–239. P. 2082–2090
49. Kovalenko N. O., Terzin I. S., Sulima S. V., Poluboiarov O. O., Kapustnik A. K., Sofronov D. S., Mateichenko P. F., Dubina N. G., Abashin S. L., Fedorov A. G. High-pressure Bridgman growth and characterization of $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}:\text{Fe}$ crystals // Crystal Research and Technology. 2017. Vol. 52 (8), 1600378.
50. Кудрявцев А. А. Химия и технология селена и теллура. М.: Высшая школа, 1961. 288 с.
51. Sordo S. D., Abbene L., Caroli E., Mancini A. M., Zappettini A., Ubertini P. Progress in the Development of CdTe and CdZnTe Semiconductor Radiation Detectors for Astrophysical and Medical Applications // Sensors. 2009. № 9. P. 3491–3526.

52. Azoulay, M., Rotter, S., Gafni, G., Tenne, R., & Roth, M. Zinc segregation in CdZnTe grown under Cd/Zn partial pressure control. // *Journal of Crystal Growth*. 1992. Vol.117, N 1-4. P. 276–280.
53. Capper, P., Harris, J. E., O'keefe, E. S., Jones, C. L., Gale, I. Macro-and microsegregation of Zn in bridgman-grown CdZnTe. // *Advanced Materials for Optics and Electronics*. 1995. Vol. 5, N 2. P. 101–108.
54. Баскаков С. И. Радиотехнические цепи и сигналы. М. Высшая школа. 2000. 462 с
55. Krsmanovic N., Lynn K. G., Weber M. H., Tjossem R., Gessmann Th., Szeles Cs., Eissler E. E., Flint J. P., Glass H. L. Electrical compensation in CdTe and Cd_{0.9}Zn_{0.1}Te by intrinsic defects // *Physical Review B*. 2000-II. Vol. 62, N 24. R16 279–R16 282.
56. Митрохин В. И., Рембеза С. И., Свиридов В.В., Ярославцев Н. П. Диэлектрическая релаксация, связанная с глубокими уровнями в высокоомных полупроводниках // *Физика и техника полупроводников*. 1986. Т. 20, № 12. С. 2230–2233.
57. Жуковский П. В., Родзик А., Шостак Ю. А. Диэлектрическая проницаемость и проводимость на переменном токе полуизолирующих полупроводников Cd_{1-x}MnxTe // *Физика и техника полупроводников*. 1997. Т. 31, № 6. С. 714–718.
58. Yeckel A., Derby J. J. Effect of accelerated crucible rotation on melt composition in high-pressure vertical Bridgman growth of cadmium zinc telluride // *Journal of Crystal Growth*. 2000. Vol. 209, N 4. P. 734–750.
59. Suzuki K., Seto S., Sawada T., Imai K. Carrier transport properties of HPB CdZnTe and THM CdTe:Cl // *IEEE Trans. Nucl. Sci.* 2002. Vol. 49, N 3. P. 1287–1291.
60. Fougères P., Siffert P., Hageali M., Koebel J. M., Regal R. CdTe and Cd_{1-x}ZnxTe for nuclear detectors: facts and fictions // *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip.* 1999. Vol. 428, N 1. P. 38–44.

61. Szeles C. CdZnTe and CdTe materials for X-ray and gamma ray radiation detector applications // *Phys. Stat. Sol. (b)*. 2004. Vol. 241, N 3. P. 783–790.
62. Nemirovsky Y., Asa G., Jakobson C. G., Ruzin A., Gorelik J. Dark noise currents and energy resolution of CdZnTe spectrometers // *J. Electron. Mater.* 1998. Vol. 27, N 6. P. 800–806.
63. Bolotnikov A. E., Camarda G. C., Wright G. W., James R. B. Factors limiting the performance of CdZnTe detectors // *IEEE Trans. Nucl. Sci.* 2005. Vol. 52, N 3(1). P. 589–598.
64. Гаврищук, Е. М. Поликристаллический селенид цинка для инфракрасной оптики [Текст] / Е. М. Гаврищук // *Неорганические материалы*. – 2003. – Том 39, № 9. – С. 1031 – 1049.
65. Кульчицкий, Н. А. Селенид цинка в современной опто- и фотоэлектронике (обзор) [Текст] / Н. А. Кульчицкий, А. В. Наумов, В. В. Старцев // *Успехи прикладной физики*. – 2019. – Том 7, № 4. – С. 374.
66. Дегода, В. Я. Особенности люминесценции и электропроводимости селенида цинка при фото- и рентгеновском возбуждении [Текст] / В. Я. Дегода, А. А. Софиенко // *Физика и техника полупроводников*. – 2010. – Том 44, №5. – С. 594 – 600.
67. Kozłowska, B. Two-dimensional experimental elastic-plastic strain and stress analysis [Text] / B. Kozłowska // *Journal of theoretical and applied mechanics*. – 2013. – Vol. 51, No. 2. – P. 419 – 430.
68. Крупномасштабные электрически активные примесные скопления в кристаллах кремния, выращенных методом Чохральского [Текст] / А. Н. Бузынин, С. Е. Заболотский, В. П. Калинушкин, А. Е. Лукьянов, Т. М. Мурина и др. // *Физика и техника полупроводников*. – 1990. – Том 24, №2. – С. 264 – 271.
69. Юрьев, В. А. Визуализация крупномасштабных скоплений электрически активных дефектов в монокристаллах фосфида индия и

- арсенида галлия [Текст] / В. А. Юрьев, В. П. Калимушкин, О. В. Астафьев // Физика и техника полупроводников. – 1995. – Том 29, №3. – С. 455 – 457.
70. Jones, G. The electrical properties of zinc selenide [Text] / G. Jones, J Woods // Journal of Physics D: Applied Physics. – 1976. – Vol. 9, № 5. – P. 799 – 801.
71. Кулаков, М. Н. О стехиометрии кристаллов селенида цинка, получаемых из расплава [Текст] / М. Н. Кулаков, А. В. Фадеев // Неорганические Материалы. – 1981. – Том 17, № 9. – С. 1565 – 1570.
72. Диэлектрические свойства кристаллов селенида цинка, выращенных из расплава [Текст] / В. К. Комарь, В. М. Пузиков, Д. С. Морозов, О. Н. Чугай // Физика твердого тела. – 2010. – Т. 52, №12. – С. 2307 – 2311.
73. М.П. Кулаков, Г.А. Меерович, В.Н. Уласюк, А.В. Фадеев, И.Ш. Хасанов. Изв. АН СССР. Неорг. Материалы. **19**. 1807 (1983).
74. S. Malabika, B. Ramendranayan. J. Phys. Chem. Solids **43**, 633 (1982).
75. А.Н. Краснов, Т.Ф. Форбанг, Ю.Ф. Ваксман. Письма в ЖТФ. **19**. 1 89 (1993).
76. Ф Крегер. Химия несовершенных кристаллов. М. Мир. (1989) 504 с.
77. Дж. Най. Физические свойства кристаллов. Мир. М. (1976) 385 с.
78. А.К. Jonscher. Phys. Status Solidi B **88**, 585 (1977).
79. Н. Мотт, Э. Дэвис. Электронные процессы в кристаллических веществах. Мир. М. (1974).
80. А.Н. Георгобиани, М.Б. Котляревский. В кн. Физика соединений $A^{II}B^{VI}$. Наука. М. (1986). 320 с.
81. Л.В. Атрощенко, С.Ф. Бурчас, А.П. Гальчинецкий, Б.В. Гринев, В.Д. Рыжиков, Н.Г. Старжинский. Кристаллы сцинтилляторов и детекторы ионизирующих излучений на их основе. Наук. думка, Киев (1998). 310 с.
82. А.П. Оконечников, Н.Н. Мельник. ФТП 26, 1659 (1992).
83. А.П. Оконечников, Н.Н. Мельник. ФТП 28, 1472 (1994).

84. М.Г. Мильвидский, В.Б. Освенский. Структурные дефекты в монокристаллах полупроводников. Металлургия, М. (1984). 256 с.
85. В.К. Комарь, В.А. Корниенко, В.П. Мигаль, М.Ш. Файнер, О.Н. Чугай. Письма в ЖТФ 20, 10, 71 (1994).
86. О.Н. Чугай, В.К. Комарь, В.П. Мигаль, С.Л. Абашин, Е.В. Еселева, О.В. Науменко, С.В. Сулима. Неорган. материалы 40, 408 (2004).
87. Sorokina I.T. Cr²⁺-doped II-VI materials for lasers and nonlinear optics // Optical Materials. – 2004. – V. 26, I. 4. – P. 395 – 412.
88. Садофьев Ю.Г., Коршков М.В. Спектры глубоких уровней в слоях ZnTe:Cr²⁺, полученных эпитаксией из молекулярных пучков // ФТП. – 2002. – Т. 36, №5. – С. 525 – 528.
89. Ваксман Ю.Ф., Павлов В.В., Ницук Ю.А., Пуртов Ю.Н., Насибов А.С., Шапкин П.В. Оптическое поглощение и диффузия хрома в монокристаллах ZnSe // ФТП. – 2005. – Т. 39, №4. – С. 401 – 405.
90. Fedorov V.V., Gallian A., Moskalev I., Mirov S.B. En route to electrically pumped broadly tunable middle infrared lasers based on transition metal doped II-VI semiconductors // Journal of Luminescence. – 2007. – V. 125, I. 1–2. – P. 184 – 195.
91. Komar V.K., Nalivaiko D.P., Sulima S.V., Zagoruiko Yu.A., Fedorenko O.A., Kovalenko N.O., Chugai O.N., Terzin I.S., Gerasimenko A.S., Dubina N.G. ZnSe:Cr²⁺ laser crystals grown by Bridgman method // Functional materials. – 2009. – V.16, №2. – P. 192 – 197.
92. Андреев А.А., Борисенко Н.Д., Коваленко А.В., Якунин А.Я. Фотоэффект Холла в кристаллах ZnS и ZnSe // Изв. АН СССР. Неорган. Материалы. 1981. – Т.17. – С. 1162 – 1165.
93. Владыко М.Н., Дерновский В.И. Татарченко В.А. Поликристаллический селенид цинка // Неорганические материалы. – 1986. – Том 22, № 2. – С. 208 – 210.

94. Ветропрахов В.Н., Сальман Е.Г. Термостимулированные токи в неорганических веществах. – Новосибирск: Наука, 1979. – 333 с.
95. Желудев И.С. Основы сегнетоэлектричества. – М.: Атомиздат, 1973. – 472 с.
96. Поплавко Ю.М., Переверзева Л.П. Пирозлектричество в частично зажатых пьезоэлектриках // Письма в ЖТФ. – 1991. – Том 17, № 18. – С. 48 – 87.
97. Мигаль В.П., Ром М.А., Чугай О.Н. Пьезоэлектрические текстуры поликристаллов селенида цинка // ЖТФ. – 1999. – Том 69, № 2. – С. 141 – 143.
98. Акустические кристаллы. Под ред. М.П. Шаскольской. – М.: Наука, 1992. – 632 с.
99. Aven M. High Electron Mobility in Zinc Selenide Through Low – Temperature Annealing // J. Appl. Phys. – 1971. – Vol. 42, I. 3. – P. 1204 – 1208.
100. Караксина Э.В. Получение и свойства поликристаллического сульфида цинка для ИК оптики: Автореф. дис. Доктора химических наук: 02.00.01 / Нижегородский институт химии высокочистых веществ РАН. – Нижний Новгород, 2004. – 33 с.
101. Гороховатский Ю.А. Основы термодеполяризационного анализа. – М.: Наука, 1981. – 173 с.
102. Оконечников А.П., Мельник Н.Н. Диффузионная длина дырок в селениде цинка // ФТП. – 1989. – Том 23, № 5. – С. 894 – 896.
103. Третьяков Ю.Д., Олейников Н.Н., Гудилин Е.А., Вертегел А.А., Баранов А.Н. Самоорганизация в физико-химических системах на пути создания новых материалов // Неорганические материалы. – 1994. – Том 30, № 3. – С. 291 – 305.
104. Ф.И. Чаплыгин, URL: http://www.kamet.com.ua/attachments/article/74/kv_1_2_1.pdf.
105. А.А. Ремпель, УФН. 166, № 1, 33 (1996).

106. В. П. Колесник, В. В. Колесник, Д. В. Слюсарь, *IX Международный симпозиум по радиационной плазмодинамике: Сборник научных трудов* (М.: НИЦ «Инженер»: 2012).
107. О.В. Соболев, *Физика ФППР*. **6** No 1-2, 20 (2008).
108. Oxford Cryosystems, *J. Appl. Cryst.* **32** No 2, 379 (1999).
109. Чугай О. Н., Абашин С. Л., Гайдачук А. В. и др., *Неорганические материалы*. **51** № 10, 1054 (2015).
110. K. Hjelt, M. Juvonen, T. Tuomi et al. Photoluminescence of $Cd_{1-x}Zn_xTe$ crystals grown by high-pressure Bridgman technique // *Phys. Stat. Sol. (a)*. – 1997. – Vol. 162, No. 2. – P. 747-763.
111. Байдуллаева А., Дякин В. В., Коваль В. В., Любченко А. В., Мозоль П. Е., Сальков Е. А. Фотопроводимость монокристаллов CdTe в области края фундаментального поглощения // *Физика и техника полупроводников*. 1986. Т. 20, № 3. С. 398–402.
112. Tsuchiya B., Shikama T., Nagata Sh., Saito K., Yamamoto S., Ohnishi S., Nozawa T. Radiation induced changes in electrical conductivity of chemical vapor deposited silicon carbides under fast neutron and gamma-ray irradiations // *Fusion Engineering and Design*. 2011. Vol. 86, N 9–11, P. 2487–2490.
113. Шелег А. У., Иодковская К. В., Курилович Н. Ф. Влияние γ -облучения на диэлектрическую проницаемость и электропроводность кристаллов $TlGaS_2$ // *Физика твердого тела*. 2003. Т. 45., вып. 1. С. 68-70.
114. Мустафаева С. Н., Асадов М. М., Исмаилов А. А., Влияние γ -облучения на диэлектрические свойства и проводимость монокристалла $TlInS_2$ // *Физика твердого тела*. 2009. Т. 51, вып. 11. С. 2140-2143.
115. Мотт Н., Дэвис Э. Электронные процессы в некристаллических веществах. М.: Мир, 1974. 380 с.

116. Кляцкина И. В., Шлимак И. С. Мультиплетная проводимость на переменном токе в сильно легированном германии // Физика и техника полупроводников. 1978. Т. 12, вып. 1. С. 134–138.
117. Jonscer A. R. A Many-Body Model of Dielectric Polarization in Solids // Scientific papers of the Institute of Electricals Engeneering Fundamentals Seria Wspolpraca. Wroclaw: Wydawnictwo Politechik Wroclawskiej. 1977. Vol. 16, N 1. P. 5.
118. Ржанов А.В. Электронные процессы на поверхности полупроводников / А.В. Ржанов. – М.: Наука, 1971. – 480 с.
119. Электронные явления на поверхности полупроводников / [В.И. Ляшенко, В.Г. Литовченко, И.И. Степко и др.]. – К.: Наукова думка, 1968. – 400 с.
120. Зуев В.А. Неравновесные приповерхностные процессы в полупроводниках и полупроводниковых приборах / В.А. Зуев, А.В. Саченко, К.Б. Толпыго. – М.: Сов. радио, 1977. – 256 с.
121. Влияние состояния поверхности на спектральное распределение фоточувствительности монокристаллов $Cd_xHg_{1-x}Te$ / Н.Н. Белый, Н.С. Барышев, И.М. Тарасова, Б.В. Панасенко // Опт.-мех. пром. – 1978. – № 10. – С. 13 – 15.
122. Власенко А.И. Рекомбинация в кристаллах $Cd_xHg_{1-x}Te$ *n*-типа при поверхностном возбуждении / А.И. Власенко, А.В. Любченко, Е.В. Сальков // УФЖ. – 1980. – Т. 25, № 2. – С. 434 – 441.
123. Спектральное распределение фоточувствительности в $Cd_xHg_{1-x}Te$ в стационарном и импульсном режимах измерения / В.В. Дянин, В.В. Коваль, А.В. Любченко и др. // ФТП. – 1986. – Т. 20, № 3. – С. 541 – 543.
124. Кириченко Л.Г. Исследование глубокого дислокационного уровня в ZnSe методом фотостимулированной фотопроводимости / Л.Г. Кириченко, В.Ф. Петренко // ФТТ. – 1980. – Т. 22, №. 6. – С. 1590 – 1594.

125. Анизотропия пластической деформации щелочно-галлоидных кристаллов при действии сосредоточенной нагрузки / Ю.С. Боярская, С.С. Шутова, Р.П. Ситару и др. // Деформирование кристаллов при действии сосредоточенной нагрузки. – Кишинев: Штиинца, 1978. – С. 3 – 67.
126. Вальковская М.И. Пластичность и хрупкость полупроводниковых материалов при испытаниях на микротвердость / М.И. Вальковская, Б.М. Пушкаш, Э.Е. Марончук. – Кишинев: Штиинца, 1984. – 107 с.
127. Чернов И.П., Мамонтов А.П., Коротченко В.А., Тимошников Ю.А., Боярко Е.Ю., Крючков Ю.Ю., Копылов В.В. Радиационное упорядочение структуры несовершенных полупроводниковых кристаллов. ФТП. 1980. Т. 14. Вып. 11. С. 2271-2273.
128. Болотов В.В., Коротченко В.А., Мамонтов А.П., Ржанов А.В., Смирнов Л.С., Шаймеев С.С. Радиационные эффекты в полупроводниках при малых дозах облучения частицами. ФТП. 1980. Т. 14. Вып. 11. С. 2257-2260.
129. П.В. Жуковский, Я. Партыка, П. Венгерэк, Ю.В. Сидоренко, Ю.А. Шостак, А. Родзик/Диэлектрические свойства полупроводниковых соединений $Cd_{1-x}Fe_xTe$. ФТП, 1999, том 33, вып.3, С. 270-272.
130. Брудный В.Н., Колин Н.Г., Смирнов Л.С. ФТП. 2003. Т. 41. Вып. 2. С. 1031.
131. Мамонтов А.П., Чернов И.П. Эффект малых доз ионизирующего излучения. Томск: Дельтаплан. 2008. 286 с.
132. Старжинский Н.Г., Гриньов Б.В., Гальчинецкий Л.П., Рыжиков В.Д. Сцинтилляторы на основе соединений $A^{II}B^{VI}$. Получение, свойства и особенности применения. Харьков. Институт монокристаллов, 2007. 296 с.
133. Fraboni B., Cavallini A., Dusi W. Damage Induced by Ionizing Radiation on CdZnTe and CdTe Detectors // IEEE Transactions on Nuclear Science. 2004. Vol. 51, N 3. P. 1209–1215.

134. Redus B. Efficiency of Amptek XR-100T-CdTe and -CZT Detectors
Application Note ANCZT-1 Rev 2. Amptek Inc. 2002. P. 1–8.

ЗМІСТ

Вступ	3
Список умовних позначень і скорочень.....	4
Розділ 1. Виготовлення зразків кристалів і методи дослідження їх фізичних властивостей	6
1.1. Підготовка сировини і вирощування кристалів методом Бріджмена.....	6
1.1.1. Властивості шихти і її підготовка до завантаження в тигель.....	6
1.1.2. Підготовка тигля і компресійної печі до вирощування кристалічного злитка.....	8
1.1.3. Вирощування кристалів.....	9
1.2. Виготовлення експериментальних зразків і детекторів гамма-випромінювання.....	10
1.2.1 Виготовлення зразків.....	10
1.2.2. Травлення зразків і нанесення електродів на їх поверхню.....	13
1.3. Методи дослідження фізичних властивостей кристалів, а також вимірювання характеристик виготовлених на їх основі приладів.....	13
1.3.1. Спосіб визначення електрофізичних неоднорідностей в кристалі циліндричної форми.....	14
1.3.2. Спосіб вимірювання питомого електроопору високоомних твердих розчинів напівпровідників.....	23
1.3.3. Модифікація методу скануючої фотодіелектричної спектроскопії напівпровідників.....	28
1.3.4. Спосіб вимірювання потужності експозиційної дози електромагнітного випромінювання.....	32
1.3.5. Методика вимірювання добутку рухливості на час життя носіїв заряду..	36

1.3.6. Методика вимірювання технічних характеристик детекторів гамма-випромінювання на основі кристалів CdZnTe.....38

Розділ 2. Неоднорідності складу, дефекти структури й залишкові напруження: вплив на діелектричні та акустичні властивості кристалів.....41

2.1. Вплив мікро- та макронеоднорідностей складу на діелектричні властивості кристалів CdZnTe.....41

2.1.1. Вейвлет-аналіз мікронеоднорідностей складу кристалів.....41

2.1.2. Макронеоднорідність складу і зміна електричних властивостей в осьовому напрямку кристала.....50

2.1.3. Вплив макронеоднорідностей складу в радіальному напрямі на електричні властивості кристалів та енергетичну роздільну здатність виготовлених з них детекторів гама-випромінювання.....59

2.1.3.1. Макронеоднорідності складу й комплексна діелектрична проникність кристалів.....59

2.1.3.2. Зміна електричних і фотоелектричних властивостей в радіальному напрямку кристала. Кореляція частин комплексної діелектричної проникності з енергетичною роздільною здатністю детекторів гамма-випромінювання.....65

2.2. Вплив дефектів структури на оптичні, діелектричні і фотодіелектричні властивості кристалів ZnSe.....71

2.2.1. Поля залишкових механічних напружень в модельних кристалах.....71

2.2.2. Макроскопічна неоднорідність оптичних, діелектричних і фотоелектричних властивостей кристалів.....76

2.2.2.1. Оптичні властивості.....77

2.2.2.2. Електричні та діелектричні властивості.....82

2.2.3. Вплив власних дефектів структури і легуючої домішки Cr на діелектричні властивості кристалів.....	87
2.2.3.1. Властивості нелегованих кристалів.....	87
2.2.3.2. Властивості легованих кристалів.....	96
2.3. Електрофізичні властивості полікристалів ZnSe, отриманих хімічним осадженням з газової фази.....	103
2.4. Структура і морфологія поверхні покриттів WC, отриманих іонно-плазмовим методом.....	111
Розділ 3. Оптичні та фотодіелектричні властивості кристалів.	120
3.1. Вплив електронних пасток на термолюмінесценцію кристалів ZnSe.....	120
3.2. Спектральний розподіл фотолюмінесценції кристалів $Cd_{1-x}Zn_xTe$	123
3.3. Метастабілініні стани точкових дефектів: вплив на фотодіелектричні властивості кристалів $Cd_{1-x}Zn_xTe$	134
3.3.1. Скануюча фотодіелектрична спектроскопія локалізованих станів носіїв заряду при додатковому немонохроматичному підсвічуванні кристалу.....	135
3.3.2. Вплив слабого потоку гамма-випромінювання на електричну поляризованість кристалів.....	140
Розділ 4. Вплив обробок на оптичні, діелектричні та фотодіелектричні властивості кристалів.	146
4.1. Зміна діелектричних властивостей кристалів $Cd_{0,86}Zn_{0,14}Te$ і ZnSe за шляхом механічного впливу на поверхню.....	146
4.1.1. Вплив механічної обробки поверхні на енергетичний спектр локалізованих станів в кристалах $Cd_{0,86}Zn_{0,14}Te$ і ZnSe.....	146
4.1.2. Зміни діелектричних властивостей кристалів $Cd_{0,86}Zn_{0,14}Te$, викликані зосередженим деформуванням.....	150

4.1.3. Вплив механічного шліфування та полірування поверхні на діелектричну неоднорідність кристалів $\text{Cd}_{0,86}\text{Zn}_{0,14}\text{Te}$	154
4.2. Вплив гамма-випромінювання на діелектричні та оптичні властивості кристалів $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$, а також на технічні характеристики детекторів випромінювання на їхній основі.....	156
4.2.1. Вплив ультрамалих доз гамма-випромінювання на діелектричні властивості кристалів.....	157
4.2.2. Вплив ультрамалих доз гамма-випромінювання на характеристики детекторів з кристалів $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$	163
4.2.3. Вплив великих доз гамма-випромінювання на низькотемпературну фотолюмінесценцію кристалів.....	167
Список використаних джерел.....	171

Наукове видання

**Чугай Олег Миколайович, Олійник Сергій Володимирович,
Колесник Володимир Петрович, Полубояров Олексій Олександрович,
Сулима Сергій Віталійович, Волошин Олексій Олександрович**

**ДИЕЛЕКТРИЧНІ, ОПТИЧНІ ТА ФОТОЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ
КРИСТАЛІВ А^{IV}В^{VI}, ВИРОЩЕНИХ З РОЗПЛАВУ**

Відповідальний за випуск С.В. Олійник

Підписано до друку 12.11.2021 р.
Формат 60×84 1/16. Папір офс. № 2. Офс. друк
Ум. друк. арк. 10,6. Обл.-вид. арк. 11,94. Наклад 100 пр.
Замовлення 78. Ціна вільна

Віддруковано ФОП Лисенко І. Б.

61070, Харків-70, вул. Чкалова, 17, моторний корпус, к. 147

Свідцтво про внесення суб'єкта видавничої справи в державний реєстр видавців,
виготовлювачів і розповсюджувачів видавничої продукції

ДК №2607 от 11.09.06 р.