

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

Державний заклад
«Південноукраїнський національний педагогічний
університет імені К.Д. Ушинського»

БРИТАН ВІКТОР БОГДАНОВИЧ

УДК 539.229.3, 532.538.261.1

**ВПЛИВ ДОМШОК АТОМАРНОГО ВОДНЮ НА
ЕЛЕКТРИЧНІ ТА ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ
МОНОКРИСТАЛІВ CdTe І Cd_{1-x}Zn_xTe,
ВИРОЩЕНИХ МЕТОДОМ СУБЛІМАЦІЇ**

01.04.07 – фізика твердого тіла

ДИСЕРТАЦІЯ

на здобуття наукового ступеня
кандидата фізико-математичних наук

Науковий керівник:
доктор фізико-математичних наук,
професор Пелещак Р.М.

Одеса – 2014

ЗМІСТ

| | |
|---|-----------|
| ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ ТА ПОЗНАЧЕНЬ | 4 |
| ВСТУП..... | 5 |
| РОЗДІЛ 1. Домішково-дефектні стани в монокристалах CdTe, | |
| Cd_{1-x}Zn_xTe вирощених різними методами | 13 |
| 1.1. Методи вирощування монокристалів CdTe, Cd _{1-x} Zn _x Te | 13 |
| 1.2. Методи дослідження домішково-дефектних станів у монокристалах CdTe, Cd _{1-x} Zn _x Te | 19 |
| 1.3. Енергетичні рівні власних точкових дефектів у забороненій зоні CdTe та в твердих розчинах Cd _{1-x} Zn _x Te..... | 23 |
| 1.4. Концентрація власних точкових дефектів у Cd _{1-x} Zn _x Te в межах термодинамічної моделі | 29 |
| 1.5. Квазіхімічна модель пасивації електрично-активних центрів у напівпровідниках нейтральним атомарним воднем | 31 |
| 1.6. Перебудова спектрів фотолюмінесценції, та електричних властивостей у CdTe, Cd _{1-x} Zn _x Te при введенні домішок водню | 37 |
| РОЗДІЛ 2. Технологія вирощування монокристалів Cd_{1-x}Zn_xTe методом сублімації..... | 43 |
| 2.1. Вступ..... | 43 |
| 2.2. Вибір оптимальних технологічних умов вирощування монокристалів Cd _{1-x} Zn _x Te методом сублімації..... | 44 |
| 2.3. Синтез та вирощування монокристалів Cd _{1-x} Zn _x Te методом сублімації..... | 46 |
| 2.4. Рентгеноструктурний аналіз монокристалів Cd _x Zn _{1-x} Te, вирощених методом сублімації..... | 52 |
| 2.5. Методи пасивації атомарним воднем монокристалів CdTe, CdZnTe вирощених з газової фази | 56 |
| Висновки до розділу | 58 |

| | |
|--|------------|
| РОЗДІЛ 3. Вплив пасивації атомарним воднем монокристалів CdTe, Cd_{1-x}Zn_xTe на їх електрофізичні та люмінесцентні властивості | 59 |
| 3.1. Вступ..... | 59 |
| 3.2. Технологія підготовки монокристалічних зразків CdTe та Cd _{1-x} Zn _x Te для дослідження електричних та фотолюмінесцентних властивостей | 60 |
| 3.3. Температурна залежність електропровідності вихідних монокристалів Cd _{0,9} Zn _{0,1} Te | 62 |
| 3.4. Температурна залежність електропровідності монокристалічних зразків CdTe та Cd _{1-x} Zn _x Te прогрітих у атмосфері Cd і Zn..... | 67 |
| 3.5. Температурна залежність електропровідності монокристалів Cd _{1-x} Zn _x Te, оброблених в атмосфері водню при різних часових інтервалах | 70 |
| 3.6. Вплив обробки монокристалів CdTe, Cd _{1-x} Zn _x Te в атмосфері водню на спектри фотолюмінесценції | 81 |
| 3.7. Нестационарна фотопровідність монокристалів Cd _{0,9} Zn _{0,1} Te | 89 |
| Висновки до розділу | 91 |
| РОЗДІЛ 4. Електростатично-деформаційний механізм пасивації домішково-дефектних станів атомарним воднем у монокристалах CdTe, Cd_{1-x}Zn_xTe | 93 |
| 4.1. Вступ..... | 93 |
| 4.2. Електростатично-деформаційна модель пасивації..... | 94 |
| 4.3. Розрахунок енергії взаємодії акцептора і атомарного водню в межах електростатично-деформаційної моделі..... | 100 |
| 4.4. Вплив ступеня пасивації воднем електричних центрів на роздільну здатність оптичного запису зображень на n-p-i-m наноструктурах | 103 |
| Висновки до розділу | 108 |
| ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ..... | 109 |
| СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ | 111 |

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ ТА ПОЗНАЧЕНЬ

ФЛ – фотолюмінесценція

(D^0, X) – екситон, локалізований на нейтральних донорних центрах

(A^0, X) – екситон, локалізований на нейтральних акцепторних центрах

ЕАЦ – електрично-активні центри

e-A – перехід „вільний електрон – акцептор”

LEC – Liquid Encapsulated Czochralski – рідинно-герметизований метод
Чохральського

VB – вертикальний метод Бріджмена

HB – горизонтальний метод Бріджмена

VGF – метод вертикальної направленої кристалізації

HPVB – high-pressure vertical Bridgman – метод вертикально направленої
кристалізації під тиском інертного газу

THM – travelling heater method – метод рухомого нагрівача

PVT – фізичний газофазовий транспорт

CL – catodoluminescence – катодолюмінісценція

TSC – метод термостимульованої провідності

PDLTS – фотоелектрична нестационарна спектроскопія глибоких рівнів

TEES – термоелектрична спектроскопія

DLTS – Deep level transient spectroscopy – спектроскопія глибоких рівнів

ЕПР – електронний парамагнітний резонанс

ПА – позитронна анігіляція

МОДМР – метод оптичного дефектного магнітного резонансу

ЛО – фононна лінія вільного екситона

ІЧ – інфрачервона техніка

ВСТУП

Актуальність теми

Сполуки телуриду кадмію (CdTe), телуриду цинку (ZnTe) та тверді розчини на їх основі ($\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$) викликають значний інтерес у сучасній нано-оптоелектроніці. Вони використовуються в фотоприймачах, сонячних елементах, фільтрах для інфрачервоної області спектру, детекторах рентгенівського та γ -випромінювання. Ці сполуки та тверді розчини на їх основі є перспективними фоторефрактивними матеріалами для систем оптичної пам'яті та обробки інформації.

Однією із ключових проблем на шляху створення приладів на основі CdTe і $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ є визначення енергетичних характеристик домішок і дефектів у цих матеріалах. Наявність в таких монокристалах електрично-активних центрів (ЕАЦ) (вакансій, міжвузлових атомів, різних домішок) призводить до порушення симетрії хімічних зв'язків, тобто до формування в забороненій зоні кристала енергетичних рівнів, положення та структура яких обумовлює електричні властивості матеріалу.

Важливе значення має величина темного струму, яка визначається концентрацією ЕАЦ. Темновий струм є основним джерелом електронного шуму і відповідає за зниження роздільної енергетичної здатності. Темновий струм складається як з об'ємного, так і поверхневого струмів витікання. Одним із методів зниження рівня дефектності та покращення оптичних, електричних властивостей матеріалів CdTe ($\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$), зменшення об'ємного струму витікання і покращення ефекту запису зображень на оптично-реєструючих наноструктурах виду *n-p-i-m* є воднева пасивація ЕАЦ у таких матеріалах. Така пасивація здійснюється у результаті вирощування монокристалів у атмосфері водню або обробки кристалу в газовому розряді атмосфери водню.

Для вибору оптимальних умов пасивації електричних центрів атомарним воднем у CdTe ($\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$) необхідно знати механізми цих

процесів та їхній вплив на електричні, оптичні властивості та на роздільну здатність оптичного запису зображення. Існуючі моделі пасивації (метод хімічних реакцій та електростатичний) не вирішують проблему, коли власні дефекти (вакансії, міжвузлові атоми), легуючі домішки та атоми водню в кристалічній матриці створюють деформацію кристалічної ґратки. Тоді, крім електростатичної взаємодії між іонізованими H^+ або нейтральними H^0 атомами водню та ЕАЦ, існує ще взаємодія через деформаційне поле. Це в кінцевому підсумку змінює енергію зв'язку домішок з воднем та радіус захоплення. Крім цього, деформаційна складова механізму пасивації змінює умови відпалу кристала. Особливо це має місце, коли іонний (ковалентний) радіус легуючої домішки заміщення відрізняється від іонного радіуса атома матриці, а накопичення атомів водню в міжвузлах матриці зумовлює локальну деформацію ґратки.

Тому дослідження механізмів пасивації атомарним воднем ЕАЦ та її вплив на оптичні та електричні властивості монокристалів ($CdTe$, $Cd_{1-x}Zn_xTe$) з врахуванням електростатично-деформаційної взаємодії ЕАЦ (виду дефектів розтягу або стиску) з воднем і знаходження оптимальних технологічних умов, що покращують структуру матеріалу, є актуальним завданням як з наукової, так і практичної сторін.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.

Дисертаційна робота відповідає основним напрямкам наукової діяльності Інституту фізики, математики, економіки та інноваційних технологій Дрогобицького державного педагогічного університету імені Івана Франка. Основні результати отримані в рамках виконання наступних тем:

1. "Розробка технології вирощування однорідних за складом, легування та дослідження електричних та фотоелектричних властивостей напівпровідників системи $CdTe-ZnTe$ " (ЗФ01/03.МОН, 2001/2003, № ДР 0102U000329);

2. "Дослідження процесів деградації напівпровідникових твердих розчинів кадмій телур-цинк телур" (ЗФ04/06.МОН, 2004/2006, № державної реєстрації 0104U000893);
3. "Дослідження впливу кисню та водню на електричні властивості кадмій телур, цинк телур та твердих розчинів кадмій телур – цинк телур" (ЗФ07/08.МОН, 2007/2008, № державної реєстрації 0112U002349);
4. "Вирощування та дослідження механізмів самокомпенсації монокристалів телуридів кадмію – цинку та структур з наноклестерами для детектуючих систем радіоактивного випромінювання" 2008 – 2009 рр. № Ф25/110-2008 від 14 травня 2008 р., № ДР 0108U003870).

Мета і завдання дослідження

Метою роботи є з'ясування впливу обробки в атмосфері водню монокристалів (CdTe , $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$), вирощених сублімацією як у вакуумі, так і в атмосфері водню, та механізмів пасивації на їх домішково-дефектну структуру, електричні та люмінесцентні властивості.

Для досягнення поставленої мети вирішувались наступні завдання:

- вирощування монокристалів CdTe , $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ як у вакуумі, так і в атмосфері водню методом сублімації;
- дослідження ступеня структурної однорідності монокристалів CdTe , $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$, вирощених методом сублімації, способом рентгенівської дифракції;
- розробка експериментальних методів пасивації атомарним воднем ЕАЦ виду дефектів розтягу або стиску в монокристалах CdTe , CdZnTe , вирощених з газової фази;
- комплексне дослідження електричних та фотолюмінесцентних властивостей монокристалів CdTe , $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ технологічно оброблених у атмосфері водню;
- розкриття механізму пасивації атомарним воднем ЕАЦ виду дефектів розтягу і стиску в монокристалах CdTe , $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$;

– дослідження впливу ступеня пасивації воднем електричних центрів на роздільну здатність оптичного запису зображень на n-p-i-m наноструктурах.

Об’єкт дослідження – монокристали CdTe, $Cd_{1-x}Zn_xTe$ вирощені методом сублімації, в тому числі оброблені в атмосфері водню.

Предмет дослідження – електричні, люмінесцентні властивості як вихідних монокристалів (CdTe, $Cd_{1-x}Zn_xTe$), так і вирощених та оброблених в атмосфері водню, а також механізм пасивації атомарним воднем ЕАЦ на основі електростатично-деформаційної моделі.

Методи дослідження

У дисертації застосовано такі методи: метод електростатично-деформаційного потенціалу для дослідження енергії взаємодії дефектів; метод вимірювання температурних залежностей темної електропровідності та спектральних залежностей фотопровідності; метод нестационарної фотопровідності для дослідження електричних і фотоелектричних властивостей; методи визначення електричних і транспортних параметрів та енергетичного положення рівнів точкових дефектів у забороненій зоні телуриду кадмію, телуриду цинку та твердих розчинів на їх основі; метод рентгенівської дифракції на дифрактометрі ДРОН-3.0; метод низькотемпературної фотолюмінесценції (ФЛ).

Наукова новизна отриманих результатів

У рамках дисертаційного дослідження отримані нові результати:

1. Розвинуто метод пасивації атомарним воднем ЕАЦ дефектів розтягу або стиску в монокристалах телуриду кадмію та твердих розчинах $Cd_{1-x}Zn_xTe$, вирощених методом сублімації.

2. Вперше запропоновано модель пасивації ЕАЦ дефектів стиску (V_{Cd}^-, V_{Cd}^{--}) та розтягу (V_{Cd_i}) в монокристалах телуриду кадмію та твердих розчинах $Cd_{1-x}Zn_xTe$, яка базується на механізмі електростатично-деформаційної взаємодії домішків з атомарним воднем.

3. Вперше експериментально виявлено збільшення питомого електричного опору у монокристалах телуриду кадмію та твердих розчинах $Cd_{1-x}Zn_xTe$ ($x = 0.1; 0.4$) як вирощених, так і оброблених в атмосфері водню, обумовлене пасивацією ЕАЦ атомарним воднем.

4. Вперше виявлено зсув спектрального положення екситонних ліній фотолюмінесценції залежно від тривалості та температури обробки атомарним воднем монокристалів $CdTe:H$, $Cd_{1-x}Zn_xTe:H$, зумовлений електростатично-деформаційною взаємодією акцептора з атомарним воднем.

5. Вперше встановлено підсилення ефекту пасивації ЕАЦ дефектів стиску і розтягу за умови $N_H \leq N_A$ (N_H , N_A – концентрація атомів водню та акцепторів відповідно) в монокристалах телуриду кадмію та твердих розчинах $Cd_{1-x}Zn_xTe$, який приводить до збільшення роздільної здатності запису оптичної інформації в оптично-реєструючих наноструктурах виду *n-p-i-m* на основі $Cd_{1-x}Zn_xTe$.

6. Вперше на основі використання твердого розчину $Cd_{1-x}Zn_xTe$ ($0 \leq x \leq 1$) як робочого елемента в *n-p-i-m* наноструктурах, запропоновано розширення спектрального діапазону запису оптичної інформації.

Науково-практичне значення одержаних результатів.

1. Удосконалена методика вирощування високоомних якісних масивних монокристалів $CdTe$ та $Cd_{1-x}Zn_xTe$ в атмосфері водню.

2. Отримані в дисертації результати з впливу методу обробки монокристалів $CdTe$ та $Cd_{1-x}Zn_xTe$ в атмосфері водню на характеристики центрів люмінесценції в монокристалах $CdTe:H$, $Cd_{1-x}Zn_xTe:H$ можуть бути використані для виготовлення $Cd_{1-x}Zn_xTe:H$ детекторів γ -, X-

випромінювання та робочих елементів для оптично реєструючих середовищ на n - r - i - m наноструктурах.

3. Визначено критерії для концентрації атомарного водню, необхідної для обробки зазначених матеріалів в атмосфері водню, при яких має місце максимальний ефект пасивації ЕАЦ виду дефектів розтягу або стиску.

Достовірність результатів забезпечується використанням добре апробованих сучасних експериментальних та теоретичних методів і комп'ютерних програмних пакетів для обробки експериментальних даних.

Апробація результатів дисертації

Матеріали дисертаційної роботи були представлені на міжнародних та вітчизняних наукових конференціях: III Міжнародна школа-конференція “Актуальні проблеми фізики напівпровідників” (25-30 червня 2001 р., м. Дрогобич, Україна); International on solid state crystals – Materials Science and Applications (14-18 October 2002, Zakopane, Poland); 1-а Українська наукова конференція з фізики напівпровідників (УНКФН-1 з міжнародною участю) (10-14 вересня 2002 р., м. Одеса, Україна); 6th International Workshop on expert evaluation control of compound semiconductor materials & technologies. (26-29 May 2002, Budapest, Vengriya); IV Міжнародна школа-конференція “Актуальні проблеми фізики напівпровідників” (24-27 червня 2003, м. Дрогобич, Україна); ICHMS'2003, VIII International Conference (14-20 September 2003, Sudak-Crimea-Ukraine); II-гої Української наукової конференції з фізики напівпровідників (УНКФН-2 за участю зарубіжних науковців) (20-24 вересня 2004, Чернівці-Вижниця Україна); VII міжнародна научно-практическа конференція «Современные информационные и электронные технологии» (22-26 мая 2006, м. Одеса, Україна); E-MRS 2006 Fall Meeting. Warsaw University of Technology (4-8 September 2006, Warsaw, Poland); Prosiding of the ninth Baku International Congress “Energy, Ecology, Economy” (7-9 June 2007, Baku, Azerbaijan

Republic); III Українська наукова конференція з фізики напівпровідників (УККФН-3) (17-22 червня 2007 р., м. Одеса, Україна); III Міжнар. наук.-техн. конф. "Сенсорна електроніка та мікросистемні технології" (СЕМСТ-3) (2–6 червня 2008 р., м. Одеса, Україна); VI Міжнародна школа-конференція "Актуальні проблеми фізики напівпровідників", 23-26 вересня 2008, м. Дрогобич, Україна); Международная научная конференция (15-18 октября 2013 г., г. Минск, Беларусь); VII Міжнародна школа-конференції "Актуальні проблеми фізики напівпровідників" (28 вересня – 1 жовтня, м. Дрогобич, Україна); 12th International Conference "Modern Problems of Radio Engineering, Telecommunications and Computer Science" (TCSET'2014) (12 February – 1 March 2014 p., Lviv-Slavske, Ukraine).

Особистий внесок здобувача

У всіх наукових працях, опублікованих у співавторстві, дисертант брав участь у постановці та обґрунтуванні задачі, проведенні експериментальних досліджень і числових розрахунків, оформленні наукових публікацій та комп'ютерній обробці результатів.

У роботах [1, 2, 8] брав участь у розробці технології вирощування монокристалів CdTe та $Cd_{1-x}Zn_xTe$. Зокрема, у роботах [2 – 5, 7 – 9] отримав монокристали CdTe, CdTe:Al(Cl) та $Cd_{1-x}Zn_xTe$ як вихідних, так і вирощених у атмосфері водню, а також проводив технологічну обробку в атмосфері водню. У роботах [1 – 10] – брав активну участь в обговоренні результатів, формуванні висновків, побудові моделей і написання статей, представляв результати на наукових конференціях. У публікації [6] брав участь у побудові електрон-деформаційної моделі пасивації воднем ЕАЦ та проводив теоретичні розрахунки, а у публікації [10] – провів пасивацію у атмосфері водню в тонких плівках аморфного кремнію.

Постановка завдання і визначення напрямів дослідження здійснювалася спільно з науковим керівником згідно з планом дисертаційної роботи.

Публікації. Основні результати дисертації опубліковані в 30 друкованих роботах, з яких –9 статей у виданнях затверджених ДАК України, 1 патент на корисну модель (Україна), 1 матеріал конференції, 19 робіт – у друкованих тезах наукових конференцій.

Структура дисертації. Дисертаційна робота складається зі вступу, чотирьох розділів, висновків, списку використаних джерел з 228 найменування, списку опублікованих праць. Загальний обсяг дисертації – 133 сторінок друкованого тексту, що містить 32 рисунків, 1 таблиця.

РОЗДІЛ 1

ДОМІШКОВО-ДЕФЕКТНІ СТАНИ В МОНОКРИСТАЛАХ $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ ВИРОЩЕНИХ РІЗНИМИ МЕТОДАМИ

1.1 Методи вирощування монокристалів CdTe , $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$

Тверді розчини телурид цинку-кадмію $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ були отримані майже 40 років назад. З цих пір інтерес до цього матеріалу тільки зростає за рахунок гнучкої варіативності властивостей, яка характеризує $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ ($x = 0.04 \div 0.9$). Одним із головних переваг $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ є можливість працювати при кімнатній температурі, по відношенню до CdTe – більш високий питомий опір. Високий питомий опір дозволяє збільшити напруженість поля і зменшити час збору заряду або зменшити темновий струм, який є основним джерелом електронного шуму і відповідає за зниження енергетичної здатності приладу. Проте, блочність, яка проявляється при вирощуванні кристалів $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$, дислокації і інші структурні неоднорідності обмежують можливість виготовлення детекторів ГЧ-випромінювання.

Методи вирощування кристалів A^2B^6 , які є на даний час [1, 2], можна умовно розбити на три основні групи: ріст із газової фази; вирощування із розчинів та кристалізація з розплаву. Метою кожного методу вирощування мусить бути виготовлення структурно-досконалих монокристалів (вільних від напружень і включень). Принципові види способів описані детально у [3, 4]. В кожному з цих груп може бути багато різних модифікацій методів і способів вирощування де використовуються індивідуальні фізико-технологічні характеристики: температура росту, температурний градієнт, температурно-часові параметри процесу, співвідношення фазової діаграми $T-x$, тиск інертного і основних складових газів (тиск газоподібного кадмію і телуру), які контактують із затравкою, або контейнером.

Крім цих методів, використовувались для вирощування A^2B^6 і інші методи, зокрема електролітичне осадження, гідротермальний синтез, хімічне

осадження. Однак, ці методи не знайшли широке застосування. Метод хімічного осадження із парової фази (CVD – chemical vapor deposition) не дозволяє вирощувати об'ємні монокристали; гідротермальний – отримувати високочисті злитки; кристали вирощені методом Бріджмена в загальному мають нестехіометричний склад і містять велике число включень.

Для вирощування монокристалів A^2B^6 метод Чохральського мало використовується. Цим методом ріст кристалу відбувається на затравці, яка знаходиться на стержні, що обертається і з одночасним витягуванням кристалу із розплавленого матеріалу. Важливим для цього методу є точний контроль градієнта температури печі та швидкості витягування і обертання затравки. Контроль температури і швидкості росту кристала дозволяють уникнути небажаної нестійкості. Процес росту відбувається в атмосфері аргону або іншому інертному середовищі [5]. Однак, випаровування кадмію під високим тиском не дозволяє використовувати цей метод безпосередньо для вирощування кристалів CdTe, $Cd_{1-x}Zn_xTe$. Метод рідинно-герметизований Чохральський (Liquid Encapsulated Czochralski — LEC) [6, 7] використовується як модифікований метод Чохральського, у якому рідка герметизація розплаву запобігає неоднорідності Cd. Проте, як і класичний метод Чохральського, LEC не придатний для вирощування структурно досконалих монокристалів CdTe та $Cd_{1-x}Zn_xTe$ [7, 8]. Низька теплопровідність і великі градієнти температур приводять до утворення під час росту великої кількості малих полікристалічних зерен.

У даний час найпоширенішим методом для вирощування A^2B^6 кристалів із розплаву є метод Бріджмена [9, 10] і його модифікації [5 – 13]. За допомогою вертикального методу Бріджмена (VB) [14], горизонтального методу Бріджмена (HB) [15] і методу вертикальної направленої кристалізації (VGF), вдається вирощувати масивні кристали CdTe та $Cd_{1-x}Zn_xTe$ [16], в основному, для промисловості. Проте, вирощені злитки модифікованими методами Бріджмена є шаруваті і мають багато блоків. Густина дислокацій в кристалах знаходиться в межах 10^4 – 10^5 cm^{-2} , але може бути і меншою [17].

Розподіл дислокацій залежить від стану поверхневого шару, тому в кристалі присутні малі преципітати і можливі великі включення телуру. Прийнято вважати, що перевагою вертикального методу Бріджмена над методом Чохральського є можливість регулювання температурного градієнта, що впливає на утворення великих зерен. У роботах [18, 19] показано, що використання низьких температурних градієнтів, порядку 10 К/см, дозволяє вирощувати монокристали з кращою структурною досконалістю або принаймі вдається отримати велику зернистість злитку і зменшити кількість двійників.

Висока температура вирощування ($(1092 \div 1300) \text{ } ^\circ\text{C}$) як в аналогах, так і в прототипах приводить до утворення значного числа структурних неоднорідностей – дислокацій, двійників, малокутових границь блоків, тріщин та раковин, мозаїчної структури та ін. Такі високі температури створюють складності для вибору тигельного матеріалу. Кварц має точку пом'якшення $1200 \text{ } ^\circ\text{C}$, тому отримати кристали багаті на цинк можна лише в бор-нітридових тиглях, що у свою чергу створює ряд незручностей. Контакт рідкої фази із стінками ростового контейнера приводить до збільшення рівня фонових домішок. Крім цього, неоднорідний характер плавлення $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Te}$, сегрегація на границі розплав-тверда фаза (особливо у випадках використання легуючих домішок) приводить до значної ($\approx 40 \%$) непридатності матеріалу із-за неоднорідності за хімічним складом. Тісний контакт вирощуваного при високих температурах ($\approx 1300 \text{ } ^\circ\text{C}$) кристалу зі стінками контейнера, а також наявність в робочому об'ємі трьох фаз речовини є причинами недостатньої структурної недосконалості.

Під час росту довгих злитків, як правило кристалічність варіюється по довжині [19, 20], у першій частині (15%) злитку є мала зернистість, середина складається з двох або трьох зерен (часто двійників), а в останній частині (15%) злитку присутні зерна, більші ніж на початку. Причиною для утворення близнюків є дуже низька енергія дефектів упаковки CdTe, а також

локальні температурні флуктуації і контакт із стінками контейнера (Дур90). Найчастішою формою двійників, яку можна спостерігати, є поворот на 180° навколо нормалі площини (111) [21]. Про дислокації у структурі матеріалу телуриду кадмію вирощеного вертикальним методом Бріджмена (VB) детально описано в роботах [22 – 33], а в [18] показано, що збільшення швидкості росту призводить до зростання густини дислокацій.

Зменшити густину дислокацій у кристалах від $9,6 \times 10^5 \text{ см}^{-2}$ до $3,3 \cdot 10^4 \text{ см}^{-2}$ можна за допомогою методу обертання тигля (accelerated crucible rotation technique) ACRT [23] в якому відбувається перемішування розплаву під час росту.

Горизонтальний метод Бріджмена (HB) метод використовується рідко для отримання кристалів A^2B^6 тому, що він є складніший [16] від методу VB. Складність полягає в тому, що розплав знаходиться в човнику і під час вирощування виникають складні теплові напруження, а втрати тепла відбуваються, як за рахунок випромінювання з вільної поверхні розплаву, так і через теплопровідність човника [34]. Матеріал у контакті з човником був високо полікристалічний, проте вільна частина злитку була монокристалом високої досконалості. Однак, метод HB з варіантами високого тиску Ar та надлишкового тиску парів Cd розроблено і успішно використовується для вирощення кристалів CdTe. У роботі [35] показано, що 75 % матеріалу кристалів $Cd_{1-x}Zn_xTe$, вирощеного з розплаву HB, стає непридатним через дислокації і межі гранул і/або через границі двійників.

Першим комерційним методом вирощування монокристалів CdTe і $Cd_{1-x}Zn_xTe$, який розроблений в інституті монокристалів (м. Харкова) є метод вертикально направленої кристалізації під тиском інертного газу (HPVB, high-pressure vertical Bridgman). Цей метод використовують такі фірми, як Saint-Gobain Crystal (США) і Eurorad (Франція). При методі Бріджмена під високим тиском із високим протитиском від $1 \cdot 10^7 \text{ Па}$ аргону застосовуються графітові тиглі. Високий тиск інертного газу використовується для

перешкоджання кадмієвих вакансій в кристалі [36]. Через постійно високий тиск над сплавом можна перейти від VLS-рівноваги до SLV-рівноваги, наприклад, через випаровування компонентів. Однак, високий тиск викликає структурну недосконалість, яка розвивається у процесі росту кристала. Таким чином, вирощений злиток має блочну структуру, яка складається з монокристалів. При вирощуванні кристалів $Cd_{1-x}Zn_xTe$ слід також особливо звернути увагу на те, що Zn у випадку направлено застигання має коефіцієнт сегрегації. Це означає для вирощування з розплавів осьова сегрегація не може бути зменшеною. Радіальна сегрегація і тим самим розподіл цинку може бути порушений через плоский фронт росту [37]).

Для вирощення монокристалів також використовують метод Бріджмена у модифікації з низьким тиском, що сприяє отримати досконаліші кристали. Цю технологію відпрацьовано зокрема такими фірмами, як Orbotech (Ізраїль), Yinnel Tech (США) і Letti (Франція) [38].

Найбільш поширеним прикладом вирощування з розчину є метод рухомого нагрівача (travelling heater method – ТНМ), який використовується переважно для вирощування високоомних кристалів CdTe, і використання телуру в якості розчинника [39,40]. Ступінь кристалічності телуриду кадмію використовуючи розплавлену зону Cd залежить від швидкості росту [41].

Як показано в [42] структурні характеристики матеріалу CdTe, вирощеного методом ТНМ, поступаються матеріалу, вирощеного методом Бріджмена, а також злитки діаметром 10 мм і 60 мм утворюються полікристалічні блоки. У роботі [43] показано, що у кристалах вирощених методом ТНМ дефекти включення приводять до зменшення опору кристалів CdTe, а в [44] показано, що проблема включень у підсилюється із ростом прямих включень Te з розплавленої зони і наявність включень можуть бути більші, ніж у матеріалі, вирощеному методом Бріджмена. Автори [41] не повідомляють про включення, але відзначають, що структурна досконалість кристалів CdTe вирощених методом ТНМ невисока.

Метод вирощування сполук A^2B^6 з газової фази розробили Марков і Давидов [45, 46]. Кристали вирощують у закритому контейнері, який переміщують через температурний градієнт. Температура початкового матеріалу завжди вища, ніж температура поверхні, яка росте. Тому масоперенесення проходить від джерела до кристала. Збільшення тривалості росту кристалу дозволяє досягнути дефектної рівноваги. Такі кристали мають низьку густину дислокацій (10^3 см^{-2}). Через вільний від стінок ріст в методах за Марковим можна уникати таких проблем, як напруги в кристалічних решітках за рахунок яких зменшиться число дислокацій, а це у свою чергу зменшить втрати матеріалу. Низькі температури вирощування зменшують перехід домішок із кварцу або тигельного матеріалу. Існує багато різних модифікованих методів вирощування кристалів CdTe з парової фази, але вони досить складні для оптимального проектування і в основному використовуються для вирощування монокристалів $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ [47]. Через різні модифікації Пайпером і Поліш [48] вдалося вирощувати великі кристали, а параболічний градієнт температур зробив можливим монокристалічний ріст. Огляд газофазових вирощувань хімічним і фізичним транспортом розглянуто у роботах [49] і [50].

У роботі [51] напівізолюючі кристали CdTe:Cl для детекторного застосування вирощувались методом хімічних транспортних реакцій. В основі отримання монокристалів з газової фази методом хімічного транспорту лежать хімічні реакції також, як і в основі методу дисоціації і відновлення сполук [52]. Ріст кристала відбувається в результаті розкладання газоподібних молекул. Суть методу полягає у тому, що відбувається взаємодія газоподібного реагенту X з твердою нелетучою речовиною A .

Для простоти керування і виготовлення застосовуються для фізичного газофазового транспорту (PVT) закриті ампули кварцового скла та напіввідкриті.

Автори роботи [53] показана можливість отримання великих однорідних високоомних монокристалів CdTe:Cl довжиною до 40 мм і діаметром до 18 мм, методом сублімації у вакуумі.

Отже, вирощування монокристалів із газової фази дає у порівнянні із методом вирощування із розплаву чи розчину дає ряд переваг:

- Ріст монокристалів може відбуватися при температурах біля ~ 850 °C на основі достатньо високого для транспорту парціального тиску нижче точки плавлення в середині, а це призводить до зменшення числа включень.
- Напіввідкриті системи дають можливість вирощувати кристали без напружень у кристалічній решітці (немає дотику вирощуваного матеріалу зі стінками ампули).
- Через конгруентну сублімацію можна отримати стехіометричний матеріал.
- Повільна швидкість росту роблять можливим енергетично-сприятливі вбудовування після адсорбції на кристалічні грані.
- Важкі домішки не летять при газовій фазі і це приводить до ефекту очищення вирощеного злитку.
- Складові частини тигельних матеріалів не включаються при температурах звичних для газової фази.

1.2. Методи дослідження домішково-дефектних станів у монокристалах CdTe, Cd_{1-x}Zn_xTe

Фізичній природі точкових дефектів у телуриді кадмію та механізму участі у фізичних процесах присвячено розділ у фундаментальній роботі Заніно [54], а подальші дослідження про них подано, зокрема, у оглядових статтях [55, 56]. Для дослідження енергетичного положення домішкових рівнів та рівнів власних точкових дефектів у забороненій зоні монокристалу CdTe, Cd_{1-x}Zn_xTe застосовуються різноманітні експериментальні методики

такі як метод темної провідності, низькотемпературна фотолюмінесценція (ФЛ), катодолумінесценція (Cathodoluminescence – CL), метод термостимульованої провідності (TSC), фотоелектрична нестационарна спектроскопія глибоких рівнів (PDLTS), термоелектрична спектроскопія (thermoelectric effect spectroscopy – TEES) спектроскопія глибоких рівнів (Deep level transient spectroscopy – DLTS), фото-індукованої струмової спектроскопії (PICTS), електронного парамагнітного резонансу (EPR) фотоелектронного парамагнітного резонансу (PEPR), гальваномагнітні вимірювання (ефект Холла), метод оптичного пропускання та відбивання, метод скануючої фотодіелектричної спектроскопії, який базується на вимірюванні малих приростів дійсної $\Delta\varepsilon'(\lambda)$ (приріст ефективної діелектричної проникненості) і уявної $\Delta\varepsilon''(\lambda)$ (приріст ефективних діелектричних втрат) частини ефективної діелектричної проникненості, які зумовлені плавною змінною довжини хвилі фотозбудження λ [57]. Спектральні залежності $\Delta\varepsilon'(\lambda)$ і $\Delta\varepsilon''(\lambda)$ наводяться в комплексній площині, тобто в параметричному вигляді, і визначаються їх характерні точки рис. 1.1.

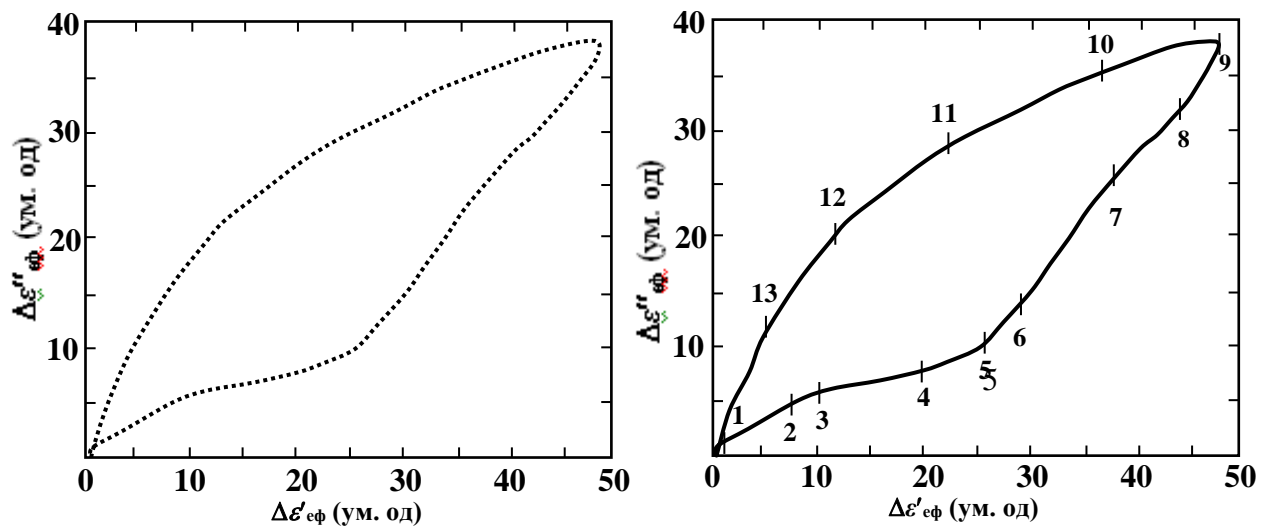


Рис. 1.1 (а) — типова спектральна залежність приросту дійсної $\Delta\varepsilon'$ і уявної $\Delta\varepsilon''$ частин ефективної діелектричної проникненості кристалу $\text{Cd}_{0,96}\text{Zn}_{0,14}\text{Te}$ при фотозбудженні ($\lambda = 0,6 \dots 1$ мкм); (б) — те ж після куково-лінійної апроксимації експериментальної залежності.

Як видно з рис. 1.1 (а) графік являє собою сукупність прямолінійних ділянок. Зростаюча нумерація останніх відповідає збільшенню довжини хвилі фото збудження (таблиця). довжини хвиль, які обмежують ділянки, визначили методом кусково-лінійної апроксимації експериментальної кривої (рис 1. 1 б). як видно із таблиці, більшість визначених методом скануючої фотодіелектричної спектроскопії акцепторних рівнів добре співпадають з відомими, отриманими іншими методами. Разом з тим ряд рівнів, які відповідають ділянкам 1 – 4 спостерігаються вперше. Порівнюючи вказані рівні з наступними чотирма, видно, що різниця їх енергетичних рівнів, тобто $E_5 - E_1$, $E_6 - E_2$, $E_7 - E_3$ і $E_8 - E_4$ (в таблиці приведено в круглих дужках) практично мало відрізняється.

Перші чотири рівні характеризуються приблизно однаковим енергетичним зсувом ($\sim 94 \text{ meV}$) відносно до наступних чотирьох. Слід зазначити, що рівні $(E_v + 0.43) \text{ eV}$ і $(E_v + 0.76) \text{ eV}$ не виявляється даним методом, однією із причин є особливості виникнення дефектів і їх комплексів за певних умов росту і складу фонових домішок.

Апробація методу на кристалах $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ показала можливість визначення за допомогою цього методу енергетичного положення в забороненій зоні власними дефектами структури і домішками. При цьому, порівняно з більшістю вказаних вище методів, скануючи фото діелектрична спектроскопія (СФС) не вимагає дорогого обладнання і особливих умов для проведення експерименту. Слід зазначити, що здебільшого домішкові атоми і власні дефекти структури породжують в забороненій зоні ціле сімейство локалізованих станів з близькими значеннями глибини залягання, що суттєво ускладнює дослідження станів відомими методами, наприклад, оптичними [58]. Для вказаного випадку добре реалізується метод фотодіелектричної спектроскопії (МФДС).

Дослідження, які базуються на явищах електронного парамагнітного резонансу (ЕПР) та позитронної анігіляції (ПА) і метод оптичного

дефектного магнітного резонансу (ОДМР) дають змогу встановити зарядовий стан дефекту.

Таблиця. Акцепторні рівні в кристалі $\text{Cd}_{0,84}\text{Zn}_{0,16}\text{Te}$ виявлені різними методами

| Метод фотодіелектричної спектроскопії | | | Методи CL, DLTS, DLOS, PICTS [57] | Методи TSC, TEES, PICTS [59] | Можлива природа |
|---------------------------------------|---------------------|--------------------------------|-----------------------------------|--|---|
| № діл. | λ нм | Енергія, еВ | Енергія, еВ | Енергія, еВ | |
| 1 | 782 | $E_v + 0,43$ (0,091) | | | |
| 2 | 795 | $E_v + 0,045$ (0,085) | | | |
| 3 | 800 | $E_v + 0,055$ (0,095) | | | |
| 4 | 810 | $E_v + 0,074$ (0,106) | | | |
| 5 | 830 | $E_v + 0,11$ | $E_v + 0,12$ | $E_v + (0,11 - 0,16)$ | Комплекс домішки з V_{Cd} |
| 6 | 840 | $E_v + 0,13$ | $E_v + 0,14$ | | А центр |
| 7 | 850 | $E_v + 0,15$ | $E_v + 0,15$ | | Домішка у вузлах Cd |
| 8 | 870 | $E_v + 0,18$ | $E_v + 0,20$ | $E_v + (0,19 - 0,22)$ | V_{Te} |
| 9 | 895 | $E_v + 0,22$ | | | |
| 10 | 908 | $E_v + 0,24$ | $E_v + 0,25$ | | Атоми C, Si ? |
| 11 | 930 | $E_v + 0,17$ | | | |
| 12 | 960 | $E_v + 0,31$ | $E_v + 0,32$ $E_v + 0,43$ | $E_v + (0,35 - 0,41)$ $E_v + (0,46 - 0,50)$ | Комплекси V_{Cd} Структурний дефект, зв'язаний з деформацією |
| 13 | 1155 ... 1175 | $E_v + 0,53$0,55 | $E_v + 0,57$ $E_v + 0,76$ | 0,6 0,7 | Атоми Zn в комплексі Фонові домішки і вакансії |

Теоретичний опис власних і домішкових точкових дефектів у телуриді кадмію та твердому розчині $Cd_{1-x}Zn_xTe$ донедавна проводився методом квазіхімічних реакцій (метод Крьюгера) [60 – 66]. Він базується на вимірюванні високотемпературних характеристик: електропровідності, ефекту Холла, коефіцієнта хімічної дифузії та тиску парів компонент. Такі дослідження вимагають суттєвих доповнень, які зв'язані з тим, що при переході до кімнатних температур високотемпературний рівноважний дефектний склад суттєво порушується. Необхідно встановити і концентрації точкових дефектів при кімнатних температурах і виявити можливі кореляції між складами низько- і високотемпературних систем дефектів. Крім цього такий підхід вимагає знання додаткових параметрів (констант рівноваги, енергії іонізації, енергії Фермі та ін.). ці параметри отримуються з експериментальних вимірювань та термодинамічних даних, а тому точність результатів визначається якістю використовуваних зразків, тобто методом вирощування монокристалів і коректним вибором моделі. Використання першопринципового (*ab initio*) методу для розрахунку точкових дефектів у $CdTe$, $Cd_{1-x}Zn_xTe$ дає змогу уникнути цієї залежності [67 – 69]. Результати такого розрахунку якісно узгоджуються з експериментом і дають можливість ідентифікувати тип дефектів. Однак, точність даного методу, зокрема, при визначенні енергетичного положення рівнів дефектів є недостатньо для повної інтерпретації дослідних даних.

1.3 Енергетичні рівні власних точкових дефектів у забороненій зоні $CdTe$ та в твердих розчинах $Cd_{1-x}Zn_xTe$

Оскільки телурид кадмію є бінарною хімічною сполукою, тому для нього характерно шість видів власних елементарних дефектів. Зокрема, аніонна V_{Te} та катіонна V_{Cd} вакансії, анти структурні дефекти Cd_{Te} і Te_{Cd} та між вузлові кадмій Cd і телур Te . Кожен з цих дефектів може перебувати у декількох зарядових станах, які формують окремі енергетичні рівні. У

випадку міжвузлових атомів потрібно також брати до уваги існування двох нееквівалентних станів, пов'язаних з наявністю у кристалічній ґратці виду сфалериту (структура цинкової обманки) тетраедричних і октаедричних порожнин. Вакансії аніонів і атоми катіонів у міжвузлях створюють донорні рівні в забороненій зоні, а катіонні вакансії і між вузлові атоми аніонів – акцепторні. Крім цього, оскільки елементи, які входять в склад сполук A^2B^6 в основному двохвалентні, тому кожний власний дефект може створювати два іонізовані рівні [70]. З власних точкових дефектів як в кристалічній ґратці CdTe так і в твердих розчинах $Cd_{1-x}Zn_xTe$ формуються асоціати. Але для них характерна велика енергія утворення, і вони в більшості випадків перебувають у нейтральному стані. Як показано в роботах [66, 67], концентрація компонентів є значно нижчою за концентрацію дефектів.

Вперше Нобелем [61] з вимірювань ефекту Холла на загартованих зразках CdTe було встановлено, що концентрація вільних електронів n є пропорційна кореню квадратному із тиску парів кадмію, тобто $n \sim p_{Cd^+}^{1/2}$. На основі цієї залежності він зробив висновок про домінування при високих тисках парів кадмію Cd_i^+ . Аналогічна барична залежність спостерігалась Матвеевим [71]. Високотемпературні гальваномагнітні вимірювання [72-75] показали іншу баричну залежність концентрації вільних електронів, тобто $n \sim p_{Cd_i}^{1/3}$ у широкому діапазоні тисків і температури, яка може бути поясненою наявністю двократно іонізованого донора: Cd_i^{2+} або V_{Te}^{2+} . Домінування двократно іонізованого донора Cd_i^{2+} підтверджується як з розрахунків із перших принципів (ab initio) [76], так і в рамках квазіхімічного методу [77 – 79]. У межах цих робіт показано, що концентрація між вузлового кадмію становить порядку 10^{13} см^{-3} при $300 \text{ }^\circ\text{C}$ і збільшується з ростом температур. Зокрема при температурі порядку $660 \text{ }^\circ\text{C}$ домінують вакансії, а при $800 \text{ }^\circ\text{C}$ – між вузлові атоми кадмію. Енергетичні положення рівнів, створених міжвузловим кадмієм пов'язувались в роботах [72, 74, 80,

81] з існуванням електронних пасток, розміщених на $0.2 \text{ eV} \div 0.24 \text{ eV}$ нижче дна зони провідності. Така ідентифікація підтвердилась експериментальними дослідженнями наступними методами: термостимульованої провідності, фотоелектричної нестационарної спектроскопії глибоких рівнів фотоemisійної спектроскопії глибоких рівнів [83 – 84] та розрахунками з перших принципів [76]. у роботі [85] було теоретично досліджено енергетичне положення рівнів одно та двократно іонізованого між вузлового кадмію, який знаходиться в октаєдричній порожнині значення яких дорівнюють $(E_v - 0.46) \text{ eV}$ і $(E_v - 0.56) \text{ eV}$ відповідно. Ці значення підтверджено в експериментальних роботах [63, 86].

На даний час не існує однозначності і щодо енергетичних рівнів аніонних вакансій (F-центрів). Експериментальні дослідження енергетичної структури вакансій ЕПР виявили, що V_{Te}^+ створює енергетичний рівень $(E_v + 0.02) \text{ eV}$ [87], тоді як Верстратен та ін. [88] показали, що цей енергетичний рівень зумовлений дефектом виду Te_{Cd}^+ . У роботі [89] було передбачено резонансний характер другого іонізованого стану вакансії телуру Te_{Cd}^{2+} . Електричні [90] та оптичні [91, 92] вимірювання та розрахунки [67, 68] вказують на те, що вакансія Te (V_{Te}^+) створює глибокі рівні з енергіями іонізації $0.4 \text{ eV} \div 0.7 \text{ eV}$. Згідно теоретичних робіт [68, 93] вакансія телуру (V_{Te}) є негативним U-центром, перший зарядовий стан знадиться всередині валентної зони, а другий – створює рівень в глибині забороненої зони.

Високий тиск парів кадмію спричиняє також існуванню анти структурного дефекту Cd_{Te} . Його енергія утворення найбільша серед усіх елементарних власних точкових дефектів [68, 94]. існують відомості [94], що Cd_{Te}^- створює акцепторний рівень $(E_v + 0,1) \text{ eV}$.

Основним видом власних точкових дефектів в умовах насичення Te є вакансія металу [62]. проте згідно результатів роботи [73] ентальпія

утворення вакансій кадмію в умовах насичення телуром є більшою за ентальпію утворення Te_{Cd} , хоча в цьому питанні немає однозначності [68, 95]. найкраще узгодження з фазовою діаграмою системи $Cd-Te$ описує модель [96], у якій основними атомними дефектами для збагаченого телуром матеріалу є подвійно іонізована вакансія кадмію V_{Cd}^{2-} (акцептор) і однократно іонізований Te_{Cd}^+ або нейтральний Te_{Cd}^0 (донор). Згідно розрахунків проведених Бердіном [67] із перших принципів вакансії кадмію є основними точковими дефектами у всій області існування нелегованого телуриду кадмію. Тільки в інтервалі температур $300\text{ }^{\circ}\text{C} - 700\text{ }^{\circ}\text{C}$ при високих тисках p_{Cd} починає домінувати міжвузловий кадмій. Концентрація обох видів дефектів у збагаченому Te матеріалі становить $> 10^{17}\text{ см}^{-3}$ при $300\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Розрахунки приведені в рамках квазіхімічного формалізму [68] дають дещо інші результати. При температурах, близьких до точки плавлення $t_{кімн.}^0 < t^0 < t_{пл.}^0$ сполуки $CdTe$, збагачений телуром домінуючими дефектами є вакансії V_{Cd}^- і V_{Cd}^{2-} , що залишаються також в інтервалі середніх температур $t_{кімн.}^0 < t^0 < t_{пл.}^0$. Вакансії кадмію можуть перебувати в трьох зарядових станах: V_{Cd}^{2-} , V_{Cd}^- , V_{Cd}^0 . Процеси утворення різних зарядових станів V_{Cd} можна описати за допомогою квазіхімічних реакцій [97]:



де ε_1 і ε_2 – енергія іонізації відповідних станів.

При $t < 700\text{ }^{\circ}\text{C}$ при малих тисках парів кадмію найбільшою стає концентрація Te_{Cd}^{2+} . Розраховані концентрації обох видів дефектів значно

нижчі за отримані у роботі [67]. підтверджено їх різку баричну залежність для анти структурних дефектів, що узгоджуються з даними [98]. на основі спектрів ФЛ встановлено, що енергія іонізації аніонної вакансії у CdTe першого зарядового V_{Cd}^- становить 0.05 eV [99] та $0.065\text{ eV} \div 0.069\text{ eV}$ [100, 101]. Останні значення підтверджуються в експериментальній роботі [102] по поглинанню і фотопровідності. З двократно іонізованою вакансією V_{Cd}^{2-} автори робіт [64, 90, 103 – 108] пов'язували глибокі рівні $E_V + (0.65 \div 0.98)\text{ eV}$. Проте фото-експерименти [108] показали, що акцепторний рівень другого зарядового стану вакансії кадмію знаходиться не вище, ніж 0.47 eV над краєм валентної зони тоді як дослідження температурних залежностей електропровідності зразків CdTe встановили, що термічна енергія іонізації V_{Cd}^{2-} дорівнює $E_V + 0.23\text{ eV}$. Це добре узгоджується з результатами *ab-initio* розрахунків ($E_V + 0.21\text{ eV}$) [68].

Крім вище згаданих власних точкових дефектів у CdTe ще присутні такі антиструктурні дефекти як Te_{Cd} і міжвузловий телур Te_i . Значена кількість дослідників [83, 109 – 112] за допомогою електричних і фотоелектричних методів встановили, що двократно іонізований анти структурний дефект Te_{Cd}^{2+} створює а забороненій зоні високоомного CdTe донорний рівень, який розміщений нижче дна зони провідності на $0.65\text{ eV} \div 0.8\text{ eV}$. Чисельні розрахунки [67, 68] дають менше значення енергії іонізації Te_{Cd}^{2+} ($0.4\text{ eV}, 0.6\text{ eV}$). Однократно іонізований антиструктурний дефект Te_{Cd}^+ було експериментально виявлено в роботі [113].

Згідно більшості робіт [64, 66, 83] концентрація між вузлого телуру Te_i значно нижча за концентрацію іонізованих вакансій кадмію чи Te_{Cd} . Зокрема, розрахунки роботи [80] показують, що Te_i є основним видом нейтральних дефектів у збагаченому телуром матеріалі при 800 K . його присутність не впливає на електронні властивості кристалів, а лише на

ступінь нестехіометрії, спричинюючи утворення преципітатів [114]. На основі досліджень [115] група авторів висловлює твердження, що основним типом власних акцепторів у CdTe при високому тиску p_{Te} є Te_i^- , концентрація якого росте із збільшенням останнього і може досягати порядку 10^{17} см^{-3} . Енергетичне положення дефектів, створених міжвузловим телуром (Te_i^-) пов'язували з енергетичним рівнем $E_V + 0.23 \text{ eV}$, виявленим методом фотоелектричної нестационарної спектроскопії глибоких рівнів (ФНСГР), тоді як на основі теоретичних досліджень [68] з рівнем $(E_V + 0.15 \text{ eV})$.

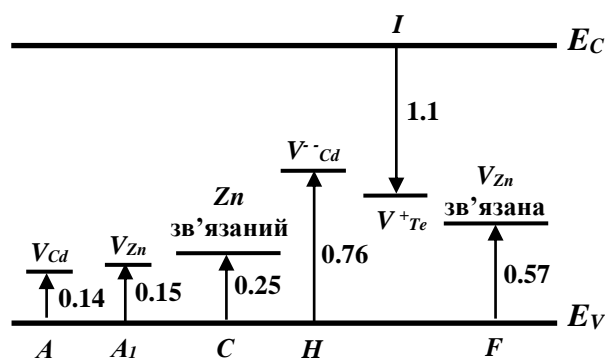


Рис. 1.2 Енергетичні рівні власних точкових дефектів у монокристаллах $Cd_{1-x}Zn_xTe$

Морфологія енергетичних рівнів дефектів у забороненій зоні твердого розчину $Cd_{1-x}Zn_xTe$ була досліджена CL, DLTS. Зонна схема цих енергетичних рівнів приведена на рис. 1.2. Зокрема для зонної схеми (рис. 1.2) для $Cd_{0.8}Zn_{0.2}Te$ притаманні рівні A, A₁, C, F, H, I. Рівень A з енергією активації

$(E_V + 0.14 \text{ eV})$ присутній у всіх зразках, крім нелегованого CdTe:Cl після відпалу. Енергетичний рівень A₁ $(E_V + 0.15 \text{ eV})$ присутній у всіх зразках, крім нелегованого CdTe. Немає однозначного визначення цих двох енергетичних рівнів, які також спостерігались при фотолюмінесценції [116]. У роботі [116] припускають, що ці енергетичні рівні пов'язані з комплексами, що включають V_{Cd} і V_{Te} , а автори [117,118] відносять їх до залишкових домішок (Li, Cu), які можуть утворювати комплекси відмінні від A центрів, але випромінювати в цьому самому енергетичному діапазоні. Енергетичний рівень C $(E_V + 0.25 \text{ eV})$ проявляється в зразках $Cd_{0.8}Zn_{0.2}Te$. Наближений до нього є енергетичний рівень 0.27 eV в твердому розчині $Cd_{1-x}Zn_xTe$ легваному In [119] або в $Cd_{0.9}Zn_{0.1}Te$ з 0.31 eV [119], який пов'язаний з

дефектами Zn [109]. Глибокий рівень F з енергією $E_V + 0.57 \text{ eV}$ присутній лише у $\text{Cd}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{Te}$ і не стосується будь-якої з основних пасток у CdTe. Енергетичний рівень з подібною енергією активації був виявлений за допомогою вимірювань PICTS $\text{Cd}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{Te}$ [121], проте цей рівень не виявлений методом CL. Рівень H ($E_V + 0.76 \text{ eV}$) був вимірний в зразках CdTe, $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ методами PICTS, P-DLTS, CL [63, 109, 120 – 125]. Його широко відносять до акцепторного комплексу, який включає власний дефект V_{Cd} і домішку [63, 65, 125, 126]. Цей рівень розміщений біля середини забороненої зони і впливає на електронні процеси біля рівня Фермі, які відбуваються в напівпровідникових матеріалах (CdTe:Cl і $\text{Cd}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{Te}$). У нелегованих напівпровідниках CdTe він веде себе як глибокий центр, бо знаходиться далеко від рівня Фермі [109]. Рівень I ($E_C - 1.1 \text{ eV}$) присутній в спектрах PICTS і CL всіх зразків CdTe, $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$. Рівень 1.1 eV був виявлений оптичним методом в CdTe і $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$, і пов'язаний з іонізованою донорною вакансією телуру (V_{Te}^+) [21, 116, 127]. Цей дефект веде себе як електронна пастка [128], яка не присутня у більшості спектрах носіїв (DLTS, PDLTS) досліджуваних зразків *p*-типу провідності.

1.4. Концентрація власних точкових дефектів у $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ в межах термодинамічної моделі

У роботах [129, 130] було запропоновано опис густини власних дефектів у твердому розчині $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$. Зокрема [129] було зазначено, що в якості донорних домішок виступають вакансії телуру V_{Te}^+ та між вузлові атоми кадмію Cd_i , концентрація яких є вища за концентрацію V_{Te}^+ . У якості акцепторних домішок виступають вакансії кадмію V_{Cd} . Крім цього, анти структурний дефект Te (Te_{Cd}) поводить себе як донорна домішка і в умовах

насичення Te це антиструктурний дефект дає значний внесок у формування домішок донорного типу.

Густина вище заданих власних нейтральних дефектів описується константою швидкості реакцій [129]:

$$[Cd_i^X] = \frac{n_0 \sqrt{T} P_{Cd}}{K} \exp \left[-\frac{1}{k_b T} (E(Cd_i) + U(Cd_i)^{vib}) + S(Cd_i)^{vib} \right] \quad (1.3)$$

$$[V_{Cd}^X] = \frac{K n_0}{\sqrt{T} P_{Cd}} \exp \left[-\frac{1}{k_b T} (E(V_{Cd}) + U(V_{Cd})^{vib}) + S(V_{Cd})^{vib} \right] \quad (1.4)$$

$$[V_{Te}^X] = \frac{n_0 \sqrt{T} P_{Cd}}{K} \exp \left[-\frac{1}{k_b T} (E(V_{Te}) + U(V_{Te})^{vib}) + S(V_{Te})^{vib} \right] \quad (1.5)$$

$$[Te_{Cd}^X] = \frac{K^2 n_0}{\sqrt{T} P_{Cd}^2} \exp \left[-\frac{1}{k_b T} (E(Te_{Cd}) + U(Te_{Cd})^{vib}) + S(Te_{Cd})^{vib} \right] \quad (1.6)$$

де E – енергія утворення дефекту; U^{vib} та енергія U^{vib} визначають складові вільної енергії коливань; $n_0 = 1.48 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$ – число елементарних комірок в одиниці об'єму; $K = k_b T^3 \left(\frac{m_{Cd} k_b}{2\pi \hbar^2} \right)^{3/2}$; « X » – загальне число нейтральних дефектів.

У випадку багатократної іонізації дефектів формули для обчислення концентрації іонізованих акцепторів і донорів мають наступний вигляд відповідно

$$[X^{z'}] = [X^X] g_{X^a} \exp \left[-\frac{1}{k_b T} (z\mu_F - E_a^1 - \dots - E_a^z) \right] \quad (1.7)$$

$$[X^{z'}] = [X^x] g_{x^d} \exp\left[-\frac{1}{k_b T} (z\mu_F - E_d^1 - \dots - E_d^z)\right] \quad (1.8)$$

де E_a і E_d – енергія однократно іонізованих акцепторів та донорів відповідно; μ_F – енергія Фермі; z – визначає ступінь іонізації цих дефектів; g_{x^a} , g_{x^d} – швидкості рекомбінації цих дефектів.

Необхідно зазначити, що в розглянутій вище моделі розрахунку концентрації точкових дефектів не враховано пружну взаємодію між дефектами, яка в кінцевому випадку перенормує розрахункові концентрації

1.5. Квазіхімічна модель пасивації електрично-активних центрів у напівпровідниках нейтральним атомарним воднем

В останній час проведено ряд досліджень, які присвячені вивченню впливу домішок водню на електрофізичні та оптичні властивості монокристалів CdTe, ZnTe та CdZnTe [131 – 133], зокрема його взаємодії з дефектами. Дослідження механізмів взаємодії дефектів з воднем має практичне значення, оскільки водень може відігравати суттєву позитивну роль, впливаючи на фізичну активність багатьох структурних дефектів і сторонніх неконтрольованих домішок, які часто потрапляють у кристал під час вирощування з кварцевих ампул та з матеріалів складових твердих розчинів утворюючи нейтральні комплекси. Нейтралізувати мілкі/глибокі заряджені домішки/дефекти можна за рахунок ефекту пасивації їх воднем [134, 135]. Це дає можливість отримувати напівпровідникові матеріали з меншою концентрацією безвипромінювальних рекомбінаційних центрів. Питанням явища пасивації дефектів в CdTe були присвячені роботи [136, 137]. Зокрема, повідомляється про пасивацію дрібних акцепторних центрів в зразках *p*-типу. Воднева пасивація приводить до повного зникнення екситонного піку внаслідок залишкового акцептора або до зменшення

інтенсивності піку випромінювання мілких домішок [35, 36]. У роботах [136, 137] за допомогою низькотемпературної фотолюмінесценції виявлено пасивацію, в першу чергу, мілких акцепторних центрів в кристалах ZnTe, проте нічого не сказано про домішкові глибокі рівні. Дослідження явища пасивації воднем домішкових глибоких рівнів у $Cd_{1-x}Zn_xTe$ було проведено у роботах [134, 138].

У роботі [139] показано, що атомарний водень активно пасивує фонові домішки, а це дозволяє отримувати кристали з меншою концентрацією електрично-активних домішково-дефектних центрів.

Наприклад, після імплантації з 2 MeV H^+ монокристалів CdTe [140, 141] показано зростання питомого опору матеріалу на два порядки. Така воднева обробка кристалів CdTe H^+ є ефективною для низькоомних зразків ($> 10^4 \text{ Ом} \cdot \text{см}$), а для високоомного матеріалу ($> 10^9 \text{ Ом} \cdot \text{см}$) вона є менш ефективною [140, 141].

Наступна задача про характер пасивації донорів і акцепторів нейтральним атомарним воднем, з врахуванням в реакціях пасивації вільних електронів і дірок знайшла свій частковий розв'язок у рамках методу хімічних реакцій [142 – 144]. Зокрема, у роботах [142, 143] була розглянута кінетика зв'язування нейтральних атомів водню H^0 з електрично-активними донорами D і акцепторами A в нейтральні комплекси Z_D і Z_A з врахуванням участі в квазіхімічних реакціях електронів і дірок. Зокрема у роботі [142] аналізуються тільки реакції утворення комплексів без врахування дифузії водню та локальних деформацій, які виникають в околі донорних та акцепторних домішок. Комплекси Z_D і Z_A в кристалі розглядались в [142, 143] тільки в нейтральному стані. Це відповідає випадку дуже великих енергій їх іонізації, тобто енергетичні рівні, що відповідають іонізації, розміщені далеко від рівня Фермі.

Пасивація іонізованого донора D^+ нейтральним атомарним воднем H^0 описується наступною реакцією [142]



Необхідно зазначити, що ця реакція дозволяє правильно визначити тільки рівноважну концентрацію комплексів Z_D^0 , а не кінетику його утворення. Ліва частина реакції (1.9) дозволяє розглянути два процеси:

1) дифузійне наближення атома водню до донора і захоплення електрона. У цьому випадку кінетичне рівняння має вигляд:

$$\frac{dZ^0}{dt} = k_1 D^+ H n - k_2 Z^0 \quad (1.10)$$

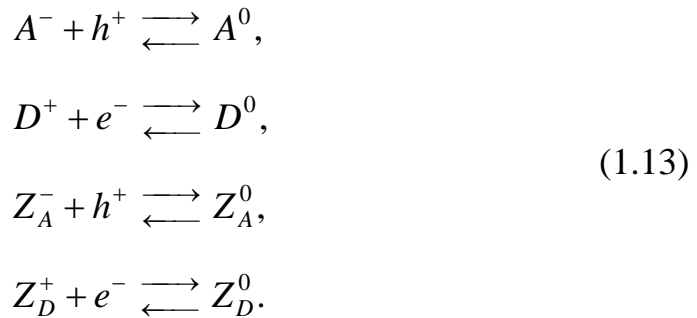
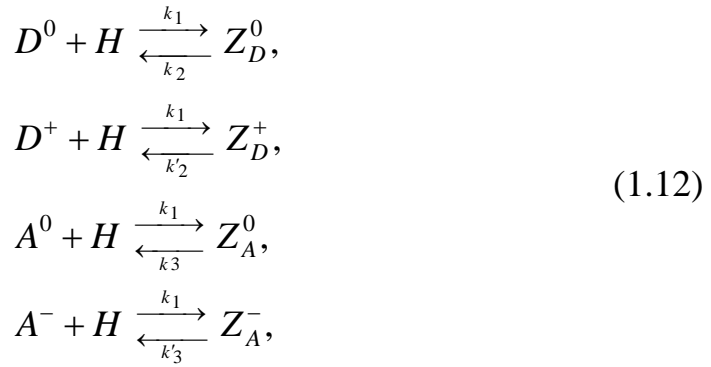
Спочатку відбувається захоплення електрона зарядженим донором, а після того – з'єднана нейтрального донора з атомом водню. Доданок $k_1 D^+ H n$ являє собою частоту зустрічей атома водню з нейтральним донором, оскільки $D^+ H n \sim D^0 H$.

2) нейтральний атом водню може спочатку опинитися рядом з іонізаційним донором, утворюючи заряджений комплекс Z_D^+ , який після цього захоплює електрон і стає нейтральним. Тоді

$$\frac{dZ^+}{dt} = k_1 D^+ H - k_2' Z_D^+ \quad (1.11)$$

Така кінетика пасивації (1.11) домінує в напівпровідниковому матеріалі в якому всі донори іонізовані.

Процес пасивації електрично-активних донорних і акцепторних центрів у роботі [142] описувався наступними реакціями комплексоутворення та іонізації відповідно:



де $k_1 = 4\pi r_0 D_H$, $k_2 = \nu e^{-E_{2,3}/kT}$, $k'_{2,3} = \nu e^{-E'_{2,3}/kT}$; r_0 – радіус захоплення атома водню домішковим центром; D_H – коефіцієнт дифузії атома водню; ν – характерна частота, яка має порядок 10^{14} c^{-1} ; E_i і E'_i – енергії дисоціації відповідних комплексів.

Таким реакціям комплексоутворення (1.12) та іонізації (1.13) відповідає система рівнянь

$$\begin{aligned}
 \frac{d}{dt} (Z_D^0 + Z_D^+) &= k_1 D^0 H + k_1 D^+ H + (k_2 Z_D^0 + k'_2 Z_D^+) \\
 \frac{d}{dt} (Z_A^0 + Z_A^+) &= k_1 A^0 H + k_1 A^+ H + (k_2 Z_A^0 + k'_2 Z_A^+)
 \end{aligned}
 \tag{1.14}$$

Якщо швидкість реакцій іонізації на багато більша дифузійних швидкостей комплексоутворення, то рівняння (1.13) є рівноважними. Тоді

$$\frac{D^+}{D^0} = \frac{n_D}{n}, \frac{A^-}{A^0} = \frac{p_A}{p} \quad (1.15)$$

$$k_2' Z_D^+ = k_2 Z_D^0 \frac{n_D}{n}, k_3' Z_A^- = k_3 Z_A^0 \frac{p_A}{p}, \quad (1.16)$$

де n_D і p_A – концентрації електронів і дірок відповідно при співпадінні енергетичного рівня Фермі з енергетичним рівнем донора ($E_D = E_c - \Delta E_D$) або енергетичним рівнем акцептора ($E_A = E_v + \Delta E_A$). З врахуванням (1.15) і (1.16) рівняння (1.14) запишеться

$$\begin{aligned} \frac{dD}{dt} &= -k_1 HD + k_2 (N_D - D) \left(1 + \frac{n_D}{n}\right), \\ \frac{dA}{dt} &= -k_1 HA + k_2 (N_A - A) \left(1 + \frac{p_A}{p}\right), \end{aligned} \quad (1.17)$$

де

$$N_D = D + Z_D, N_A = A + Z_A.$$

У цій же роботі розглянуто початкову стадію ($k_1 Ht \ll 1$) процесу пасивації і відповідно рівняння (1.17) будуть мати вигляд:

$$\begin{aligned} \frac{dD}{dt} &= -k_1 HD, \\ \frac{dA}{dt} &= -k_1 HA, \end{aligned} \quad (1.18)$$

Звідки

$$\begin{aligned} D &= N_D(1 - k_1 Ht), \\ A &= N_A(1 - k_1 Ht). \end{aligned} \quad (1.19)$$

Показано, якщо в результаті гідрогенізації матеріал залишився низькоомним, то концентрація електронів у цьому матеріалі при кімнатній температурі буде визначатися наступним співвідношенням

$$n(T_0) = D - A = n_0(1 - k_1 Ht). \quad (1.20)$$

У випадку, коли вихідний матеріал до гідрогенізації при температурі T_0 є напівізолюючий, то на початковій стадії концентрація електронів у ньому не зміниться

$$n(T_0) = \frac{D - A}{A} n_D(T_0) \equiv n_0. \quad (1.21)$$

Із формули (1.20) випливає, що на початковій пасивації відносна зміна концентрації носіїв $\frac{n - n(T_0)}{n_0} = k_1 Ht$ не залежить від характеристик матеріалу (його типу, концентрації носіїв у напівпровіднику та ступеня компенсації). У роботі також встановлено, що ступінь пасивації легуючої домішки завжди більший, ніж компенсуючої, а ступінь пасивації донорів (акцепторів) спадає із зменшенням електронів (дірок). У власному напівпровіднику ступені пасивацій як для електронів, так і для дірок є рівні. Крім цього, в роботі [16] здійснено порівняння теоретичних результатів з експериментальними [145].

Аналіз дифузійних профілей водню, які утворюються при гідрогенізації напівпровідникових матеріалів був приведений у роботі [143]. Зокрема, було показано, що для різних областей площини (x, t) отримані наближений розв'язок рівняння системи рівнянь, яка описує дифузію атомарного водню в глибину кристала, одночасного його зв'язування в комплекси з домішковими атомами (їх пасивація) і рекомбінація в молекули. Показано, що сильна

відмінність у часі встановлення рівноваги для реакцій зв'язку водню в комплекси і в молекули приводить до того, що при низьких температурах навіть при малих концентраціях домішок існує практично важливий діапазон часу дифузії, для якого глибина пасивації визначається процесом утворення молекул.

1.6. Перебудова спектрів фотолюмінесценції, та електричних властивостей у CdTe, Cd_{1-x}Zn_xTe при введенні домішок водню

Вирощування CdTe, Cd_{1-x}Zn_xTe в атмосфері водню або обробка їх у плазмі (гідрогенізація) [146] призводить до трансформації електрично-активних дефектів, тобто до їх пасивації та в кінцевому до перебудови спектрів фотолюмінесценції і електричних властивостей. Зокрема, домішки водню в кристалах зумовлюють формування в забороненій зоні напівпровідників CdTe, Cd_{1-x}Zn_xTe водневих акцепторних (E_a) та донорних (E_d) рівнів. Крім цього, обробка напівпровідникових зразків CdTe, Cd_{1-x}Zn_xTe в атмосфері водню приводить до ефектів зв'язування атомів кисню з воднем, тобто утворюється вода (H₂O), що в кінцевому нейтралізує атоми кисню на розірваних зв'язках [147]. Атомарний водень може перебувати в трьох зарядових станах H^+ , H^0 і H^- [148].

Концентрація атомарного водню в акцепторному [H^-] та донорному [H^+] станах визначається співвідношеннями [148]

$$[H^-] = \frac{n}{n_a} [H^0] \quad (1.22)$$

$$[H^+] = \frac{n_d}{n} [H^0] \quad (1.23)$$

і залежить від локального положення рівня Фермі, де n – локальна концентрація вільних електронів;

$$n_a = N_c \exp\left[-\frac{E_F - E_a}{k_B T}\right] \quad (1.24)$$

У роботах [149 – 153] повідомляється, що атомарний водень пасивує як не випромінювальні, так і випромінювальні мілкі/глибокі електрично-активні центри в $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$, Si. У результаті чого інтенсивність ФЛ екситонних піків збільшується або зменшується відповідно. Зокрема, у роботі [152] досліджено вплив водневої пасивації акцепторів азоту у квантово-розмірних структурах $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ на спектри низькотемпературної ФЛ та показано, що водень може ефективно нейтралізувати 90 % акцепторних домішок. У зазначених роботах оцінка радіуса R_0 взаємодії між іонами H^+ та іонізованими акцепторами A^- проводилась із умови рівності кулонівської енергії взаємодії між іонами та теплової енергії $k_B T$, тобто із виразу

$$R_0 = \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 k_B T}, \quad (1.25)$$

$Z = 1, 2$; ϵ – відносна діелектрична проникність матеріалу; ϵ_0 – діелектрична стала. Проте, як власні дефекти, так і домішкові центри локально деформують кристалічну ґратку монокристалу, тобто між дефектами існує не тільки електростатична взаємодія але і й взаємодія через деформаційний. У формулах (1.22)-(1.25) не була врахована взаємодія дефектів через деформаційне поле.

Після гідрогенізації зразків р-типу $\text{Cd}_{0.95}\text{Zn}_{0.05}\text{Te}$ з концентрацією носіїв 10^{16} см^{-3} і рухливістю $80 \frac{\text{см}}{\text{В} \cdot \text{с}}$, які були вирощені з розплаву модифікованим методом Бріджмена при температурі $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ зі швидкістю

росту $1.25 \text{ мМ}/\text{год.}$, у спектрі фотолюмінесценції з'являються нові різко виражені максимуми (1.6256 eV , 1.6182 eV), які приписуються вільним екситонам та широкої смуги $1.43 \text{ eV} \div 1.58 \text{ eV}$, яка виникає за рахунок рекомбінаційного випромінювання при переході електрона з донора (D) на акцептор (V_{Cd}) (рис. 1.3 б). Амплітуда цієї смуги є набагато менша ніж у випадку, коли зразок не піддавався обробці в атмосфері водню (рис. 1.3 а).

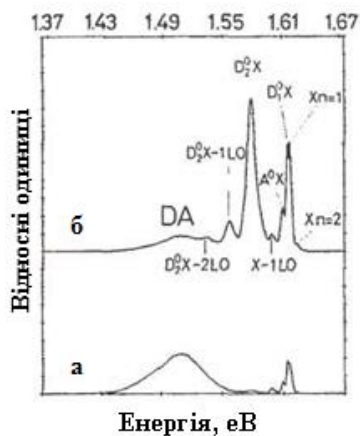


Рис. 1.3 Спектри фотолюмінесценції монокристалів $\text{Cd}_{0.95}\text{Zn}_{0.05}$ до (а) і після гідронізації (б)

локалізації екситона (A^0X) є більша, ніж екситона (D^0X), і взаємодія з LO фононами більш сильніші [154]. Отже, більш стабільніша взаємодія (A^0X) з екситоном мала б сильно залежати від температури.

Спектральна лінія 1.5970 eV з малою амплітудою обумовлена повторенням одного LO фонона (першій лінії вільного екситона), оскільки його енергія дорівнює енергії LO фонона, де енергія LO фонона складає близько 21 meV [154]. Лінія з енергією 1.5785 eV має найбільшу інтенсивність в спектрі фотолюмінесценції після обробки в атмосфері водню (рис. 1.3 б). Автори роботи [155] цю спектральну лінію приписують рекомбінації зв'язаного екситона на глибокому нейтральному донорі (D_2^0X). Таке підсилення інтенсивності в спектрі фотолюмінесценції не може бути

Поряд з цими лініями в спектрі фотолюмінесценції існують лінії 1.6157 eV і 1.6107 eV , які відповідають рекомбінації зв'язаних екситонів на нейтральному донорі (D_1^0X) і акцепторі (A^0X), відповідно, оскільки їх інтенсивність сильно залежить від температури. Лінія (A^0X) зникає повністю при 30 K , проте (D_1^0X) все ще існує. Було показано, що ступінь

пов'язане з рекомбінацією зв'язаного екситона на глибокому нейтральному акцепторі, оскільки відомо, що акцептор може бути пасивований воднем дуже активно. Емісія обумовлена екситонами, які зв'язані з глибокими центрами в $\text{Cd}_{0.95}\text{Zn}_{0.05}\text{Te}$ вже спостерігалися в роботах [156, 157], але автори не змогли розрізнити чи це є зумовлено екситонами зв'язаними з глибоким донором чи з глибоким акцептором. Два додаткові піки з енергіями 1.5574 еВ і 1.5360 еВ, які очевидно зв'язані з першим і другим LO фононним повторенням ($D_2^0 X$).

Таким чином, автори роботи [155] у своєму дослідженні продемонстрували підсилення інтенсивності екситонної фотолюмінесценції і зменшення концентрації невипромінювальних електрично-активних центрів у кристалах $\text{Cd}_{0.95}\text{Zn}_{0.05}\text{Te}$ після обробки у атмосфері водню. Оскільки, рекомбінація вільних екситонів зазвичай корелюється із структурною якістю матеріалу то гідрогенізація покращує електричні і оптичні властивості пасивованого зразка. Також автори [155] розрізнили переходи між екситонними зонами зв'язаними з нейтральними донорами і з нейтральними акцепторами, а також оцінили енергію LO фонона, енергію вільного екситона та вміст Zn у твердому розчині $\text{Cd}_{0.95}\text{Zn}_{0.05}\text{Te}$. Таким чином, на основі результатів дослідження [155] можна зробити висновок, що способом гідрогенізації (електрична нейтралізація акцептора V_{Cd}^- іонізованим атомарним воднем H^+) можна зробити напівпровідникові зразки CdTe, $\text{Cd}_{0.95}\text{Zn}_{0.05}\text{Te}$ компенсованими, структурно досконалими та з покращеними фізичними властивостями.

Електричні властивості монокристалів CdTe, твердих розчинів $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ та поверхнево-бар'єрних структур досліджувались у роботах [158-160]. Зокрема, у роботі [160] були досліджені залежності питомого електричного опору монокристалів CdTe, $\text{Cd}_{0.95}\text{Zn}_{0.05}\text{Te}$ від температури (250 K – 450 K) та від ступеня компенсації ξ акцепторів донорами. Електропровідність і її зміна з температурою інтерпретуються на основі

статистики електронів і дірок у напівпровіднику з глибокими акцепторними домішками (дефектами) з врахуванням їх компенсації донорами (Te_{Cd}). Показано, що електропровідність спеціально нелегованих високоомних монокристалів CdTe, $Cd_{1-x}Zn_xTe$ визначається акцепторними домішками з енергією іонізації $E_a = 0.54 eV, 0.64 eV, 0.68 eV$ або $0.72 eV$, а відмінності провідності зразків зумовлені з різними ступенями їх компенсації донорами. У напівізолюючих монокристалах монокристалах ступінь компенсації ξ складає $0.02 - 0.98$, в низькоомних – $\xi < 10^{-3} - 10^{-4}$. Електропровідність, яка близька до власної, найбільш просто досягається при компенсації акцепторів, рівні яких розміщені біля середини забороненої зони $E_a = \frac{E_g}{2} \pm 0.1 eV$, причому при досить значних змінах ступеня компенсації ($\xi = 0.3 - 0.9$) величина провідності слабо змінюється. Якщо рівень домішки (дефекта) знаходиться далеко від середини забороненої зони (більша ніж декілька десятих долей eV), то для отримання власної провідності необхідна близька до повної компенсація. У роботах [159, 160] зроблено висновок про те, щоб отримати напівізолюючу провідність у монокристалах р-типу провідності необхідно або недокомпенсовувати глибокі акцептори, забезпечуючи слабо виражену діркову провідність, або перекомпенсувати глибокими донорами перетворюючи провідність матеріалу в слабо виражену електронну.

Необхідно зазначити, що компенсація зразків CdTe, $Cd_{1-x}Zn_xTe$ може здійснюватися двома способами [161]:

1) хімічною пасивацією V_{Cd} при утворенні нейтральних чи квазінейтральних сполук з хлором, наприклад CdTe:Cl. Це відповідає взаємодії на близьких відстанях, як у зв'язках;

2) електричною нейтралізацією акцептора V_{Cd} при створенні донорного рівня Fe^{2+} або V^{2+} (глибокі рівні), щоб досягти рівня Фермі біля середини забороненої зони ($N_A - N_D \approx 0$). Тоді досягається велике значення питомого опору, але з великою концентрацією активних акцепторів і донорів, що

призводить до захоплення і рекомбінації. Для випадку CdTe:V чи CdTe:Sn з рухливістю $100 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с} \leq \mu_e \leq 200 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$ і малим значенням $\mu\tau$. Для збільшення питомого електричного опору та добутку $\mu\tau$ необхідно, щоб поряд з хімічною пасивацією здійснювався електричний механізм нейтралізації акцептора [161].

Як видно із представленого огляду літератури в наш час не достатньо розроблена технологія отримання структурно-однорідних монокристалів CdTe, $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ з великим коефіцієнтом придатності робочого матеріалу $> 40\%$ та технологія пасивації атомарним воднем електрично-активних дефектів виду центрів розтягу і стиску. Не розкрито питання про вплив локальних деформаційних полів, створених точковими дефектами розтягу або стиску, на ступінь пасивації (тобто на енергію взаємодії дефекта з атомарним воднем і радіус їх взаємодії) цих дефектів атомарним воднем та критерію співвідношення між пасивуючими дефектами та концентрацією домішок водню, при якому має місце підсилення ефекту пасивації електрично активних центрів. Не вивчено механізм трансформації домішково-дефектних станів за рахунок пасивації їх атомарним воднем у телуриді кадмію та твердому розчині $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ з врахуванням їх деформаційної взаємодії. Не досліджено вплив ефекту пасивації атомарним воднем електрично-активних дефектів виду стиску та розтягу на роздільну здатність запису оптичної інформації в оптично-реєструючих наноструктурах виду *n-p-i-m* на основі $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$. Вище сказане в цілому і визначає поставлені питання та задачі, які розв'язуються в даній дисертаційній роботі.

РОЗДІЛ 2. Технологія вирощування монокристалів $Cd_{1-x}Zn_xTe$ методом сублімації

2.1. Вступ

Широкозонні монокристали A^2B^6 ($CdTe$, $ZnTe$) та тверді розчини на їх основі ($Cd_{1-x}Zn_xTe$) знаходять все більш широке застосування з розвитком акусто- і оптоелектроніки, інфрачервоної (ІЧ) техніки, терагерцової (ТГц) техніки та напівпровідникових детекторів іонізуючих випромінювань [162].

На даний час досягнуто значного прогресу у сфері виробництва детекторів іонізуючого випромінювання на основі телуриду кадмію і твердого розчину $Cd_xZn_{1-x}Te$ [163], що не в останню чергу пов'язано із удосконаленням методик отримання даних монокристалів.

Вимоги до отримання напівпровідникових матеріалів телуриду кадмію і твердого розчину $Cd_xZn_{1-x}Te$ визначають критерії вибору оптимальної модифікованої методики отримання цих монокристалів при рості з парової фази. При цьому основна увага була звернена на розв'язання наступних задач:

1. Підтримання сталих умов росту протягом всього процесу вирощування, що сприяє отриманню структурно-однорідного матеріалу.
2. Мінімізація числа електрично-активних центрів (ЕАЦ) виду розтягу і/або стиску способом пасивації їх у атмосфері водню.
3. Отримання високоомних ($\rho \sim 10^8 \text{ Ом}\cdot\text{см}$) напівпровідникових матеріалів ($CdTe$, $Cd_xZn_{1-x}Te$) з параметром $\mu_p \cdot \tau_p \sim 10^{-5} \text{ см}^2/B - 10^{-4} \text{ см}^2/B$, $\mu_n \cdot \tau_n \sim 10^{-4} \text{ см}^2/B - 10^{-3} \text{ см}^2/B$ (добуток рухливості на час перебування носіїв у вільному стані).
4. Підсилення фотолюмінесцентних і фотоелектричних властивостей монокристалів ($CdTe$, $Cd_xZn_{1-x}Te$).

Даний розділ присвячений дослідженню умов вирощування та опису методики отримання монокристалів ($CdTe$, $Cd_xZn_{1-x}Te$), який базується на

методі фізичного транспорту через газову фазу і методам пасивації атомарним воднем електрично-активних центрів у цих монокристалах. Процес отримання кристалів $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ було поділено на два етапи: синтез твердого розчину (CdZnTe) і безпосереднє формування кристалів з газової фази. Такий поділ дає змогу на першому етапі підібрати умови для отримання однорідної шихти, а на другому – забезпечити умови для формування монокристалів заданих розмірів з мінімально можливим числом структурних дефектів. Цим питанням присвячений цей розділ, основні результати якого опубліковано в роботах [164 – 167].

2.2. Вибір оптимальних технологічних умов вирощування монокристалів $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ методом сублімації

За проміжок часу від 50-х років минулого століття і закінчуючи 70-ми роками було встановлено загальний вигляд T - X проекції рівноважної діаграми стану Cd-Zn-Te у всій області складів [168, 169]. При стехіометричному складі форма кривої ліквідусу досягає максимуму при 1365 K ($1092\text{ }^\circ\text{C}$). Температури двох евтектик становлять 594 K ($321\text{ }^\circ\text{C}$) і 722 K ($449\text{ }^\circ\text{C}$) для сторін кадмію і телуру відповідно.

Для правильного вибору оптимальних температурних діапазонів вирощування монокристалів $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ нами було проаналізовано фазову діаграму Cd - Zn - Te . На рис. 2.1 подано $T - X$ проекції потрібної сполуки $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ для чотирьох значень вмісту цинку: $x = 0$; 0.05; 0.1 і 0.15 за даними роботи [170]. Зі збільшенням x область існування твердого розчину розширюється і зміщується в бік телуру так, що при $x = 0,15$ вона розміщена повністю поза площиною стехіометрії зі сторони Te .

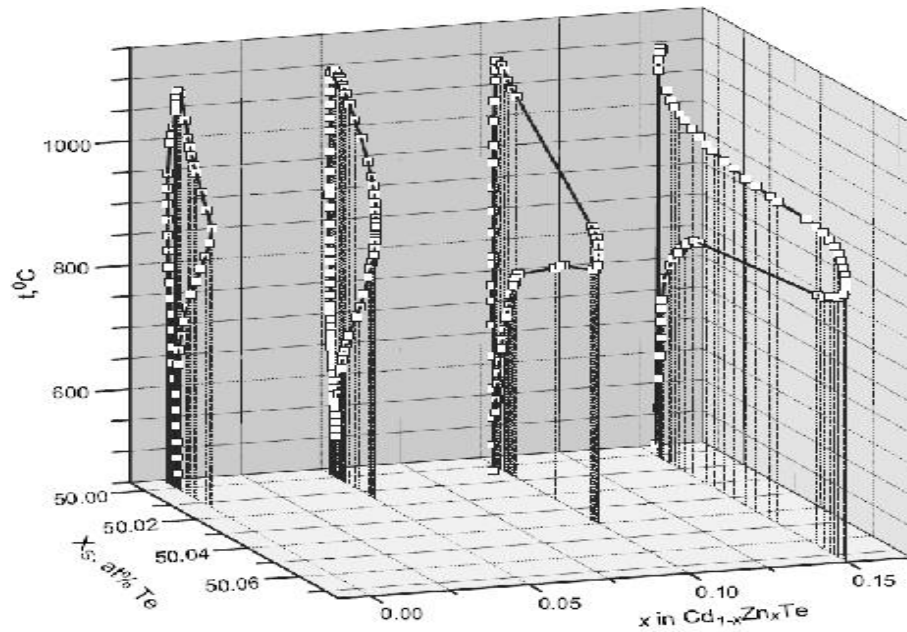


Рис.2.1. Фазові діаграми потрійної сполуки $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ у координатах температура – склад для чотирьох різних значень вмісту цинку.

У роботі [170] також було показано, що склад твердого розчину $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ вздовж кривих конгруентної сублимації змінюється так само як і склад CdTe , тобто в бік збільшення вмісту телуру. Крива мінімального тиску P_{min} , яка відповідає конгруентній сублимації, зсувається в область вищих температур при заміні Cd на Zn . З точки зору технології це означає, що для забезпечення оптимальної швидкості росту кристалу температуру вирощування необхідно підвищувати по мірі зростання вмісту цинку в структурі. Слід зазначити, що при $T > 1000 \text{ }^\circ\text{C}$, ступінь нестехіометрії різко зростає з підвищенням температури.

Таким чином, на основі аналізу фазових діаграм CdTe і CdZnTe можна сформулювати наступні положення, які дають змогу вирощувати структурно досконалі кристали:

- випаровування і кристалізація повинні здійснюватись вздовж лінії конгруентної сублимації;

– вирощування повинно проводитися при якомога нижчих температурах, де склад кристалу при конгруентній сублімації наближається до стехіометричного.

Реалізація останньої вимоги приведе до зниження парціальних тисків компонент у зоні сублімації і, заодно, до зменшення інтенсивності масопереносу. Тому швидкість вирощування кристалів не може бути високою. Інтенсивність масопереносу можна збільшити за рахунок різниці температур ΔT у зонах сублімації і кристалізації. Однак, це збільшить нестабільності на фронті кристалізації та приведе до виникнення механічних напружень у вирощеному кристалі.

Швидкості масопереносу є також дуже чутливими до наявності у вихідній шихті надлишкової компоненти. На початку процесу надлишкова компонента переноситься у холодну частину контейнера (зону росту), оскільки тиски парів над чистими телуrom і, особливо, кадмієм та цинком при температурах вирощування є значно вищими від тисків над відповідною сполукою. Це в свою чергу призводить до зменшення різниці тисків, чи, навіть, зміни знаку Δp і значного зниження інтенсивності переносу.

2.3. Синтез та вирощування монокристалів $Cd_{1-x}Zn_xTe$ методом сублімації

Однією із основних проблем синтезу і вирощування монокристалів $Cd_{1-x}Zn_xTe$ відповідних складів є високі температури плавлення ($CdTe$: приблизно $1092\text{ }^{\circ}C$ і $ZnTe$: $1300\text{ }^{\circ}C$). Ці високі температури затрудняють вибір тигельного матеріалу. Кварц має точку пом'якшення $1200\text{ }^{\circ}C$, тим самим можна отримати кристали багаті на цинк лише в бор-нітридових тиглях, що однак приладно є надскладним і дорогим.

Процес отримання монокристалів $Cd_{1-x}Zn_xTe$ було поділено на два етапи: синтез твердого розчину $Cd_{1-x}Zn_xTe$ відповідного складу і безпосереднє формування кристалів з газової фази. Такий поділ дає змогу на

першому етапі підібрати умови для отримання однорідної шихти, а на другому – забезпечити умови для формування монокристалів заданих розмірів з мінімально можливим числом структурних дефектів.

Отримання шихти для вирощування монокристалів $Cd_{1-x}Zn_xTe$ відповідних складів проводилось по методиці, описаній у роботі [171]. Синтез шихти проводився у вакуумованих до тиску $p \approx 10^{-5}$ Тор у циліндричних ампулах із кварцу. Перед завантаженням ампули послідовно протравлювалися у водному розчині NaOH та “царській горілці” і багаторазово промивалися бідистильованою водою після чого термічно оброблялись при температурах $1100\text{ }^{\circ}C - 1150\text{ }^{\circ}C$ з одночасною відкачкою у форвакуумному насосі. У якості вихідних елементів використовувалися Cd, Zn і Te номінальної чистоти 6N (марка “Екстра”). При вирощуванні нелегованих кристалів складові Cd, Zn і Te бралися у стехіометричному співвідношенні. Зважування проводилося на аналітичних терезах марки ВЛР-200.

Відпаяна ампула з вихідними елементами (Cd, Zn і Te) поміщалася у горизонтальну двохсекційну піч для синтезу. Піч поступово нагрівалася у безградієнтному режимі до температури на $40-50\text{ }^{\circ}C$ вищої за температуру плавлення $Cd_{1-x}Zn_xTe$ з відповідним вмістом цинку з одночасним обертанням ампули навколо горизонтальної осі зі швидкістю 10 мм/хв . За таких умов ампула перебувала протягом 12 год , щоб забезпечити повний синтез твердого розчину. По завершенні процесу синтезу піч із ампулою поверталася у вертикальне положення і після пониження температури на $40\text{ }^{\circ}C - 50\text{ }^{\circ}C$ відбувалася кристалізація розплаву і утворення полікристалічного зливку. Після акуратного надрізання і розколу ампули (з метою недопущення забруднення матеріалу) зливок шихти, який займав приблизно 40% її об’єму, легко виймався. Прилипання матеріалу шихти до стінок ампули не спостерігалось.

За методикою описаною в роботі [172] проводився проміжний контроль питомого електричного опору синтезованого зливку з використанням наступного співвідношення:

$$\rho = k \cdot \frac{Q_1 \cdot Q_2}{Q_1 - Q_2} \cdot \frac{f \cdot n^2 \cdot R^4 \cdot l}{L};$$

де ρ – питомий опір шихти (Ом·см), f – частота вимірювання (МГц), L – індуктивність котушки без зливка шихти (мкГн), n – число витків на 1см довжини котушки (см⁻¹), R – радіус зливка (см), Q_1 – добротність котушки на частоті f без зливка, Q_2 – добротність котушки на частоті f зі зливком всередині, коефіцієнт $k=1,945 \cdot 10^{-4}$. Слід відмітити, що оскільки кварц є ізолятором, то такий попередній контроль проводиться до виймання шихти із ампули для запобігання забруднення матеріалу. Величина R береться рівною внутрішньому радіусу ампули.

Другий етап отримання Cd_{1-x}Zn_xTe полягає у безпосередньому формуванні монокристалу з попередньо механічно подрібненої і перемішаної шихти. Вирощування відбувалося у кварцовій ампулі спеціальної форми довжиною 100 мм – 120 мм і внутрішнім діаметром 18 мм – 20 мм. Процес очистки ампули до завантаження шихтою є аналогічним до підготовки ампули для синтезу шихти. Безпосередньо перед вакуумуванням шихта протягом (10 – 15) хв відпалювалася при температурі 120 °С – 130 °С з одночасною відкачкою для обезводнення.

Для вирощування монокристалів Cd_{1-x}Zn_xTe нами був використаний модифікований метод сублимації вже синтезованого Cd_{1-x}Zn_xTe визначеного складу [164 – 166]. Суть якого полягає в наступному: вирощування монокристалів Cd_{1-x}Zn_xTe проводилося в установці вертикальної конфігурації ростової системи, в якій здійснювався трьохрівневий температурний режим. Відзначимо, що у вирощування кристалів методом сублимації існують свої проблеми. Основна з них – вирощування монокристалічних злитків, склад

яких був би ідентичний складу шихти. А для цього необхідно підтримувати визначений склад пари, щоб не було перенасичення на фронті кристалізації.

Схематичне зображення установки для вирощування монокристалів $Cd_{1-x}Zn_xTe$ модифікованим методом сублімації, температурний розподіл у печі та форма ростової ампули зображені на рис. 2.2.

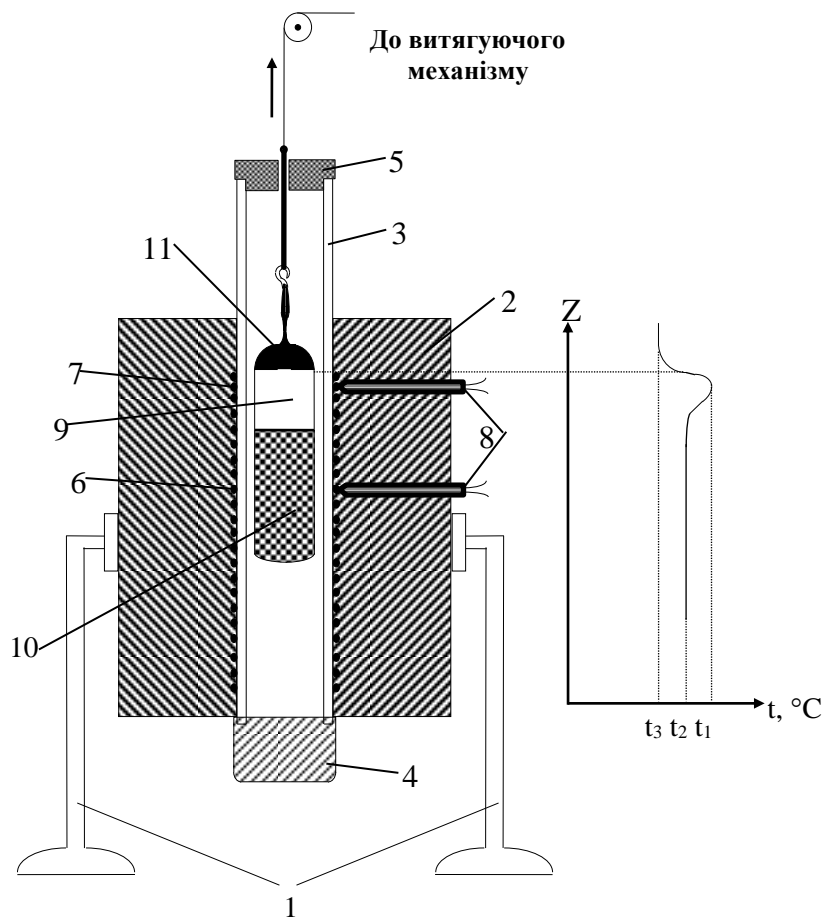


Рис.2.2. Схематичне зображення установки для вирощування монокристалів $Cd_{1-x}Zn_xTe$, температурний розподіл у печі та форма ростової ампули:

- 1 – станина; 2 – термоізолятор; 3 – керамическая труба; 4 – кварцевая заглушка с термоізолятором; 5 – керамическая пробка с отверстием; 6 – основной нагреватель; 7 – зонный спиральный нагреватель; 8 – термопары “хромель-алюмель”; 9 – кварцевая ампула;

10 – шихта $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$; 11 – монокристал $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$.

Режим роботи печі постійно контролюється і регулюється електронними регуляторами температури (ЕРТ). Вхідний сигнал на ЕРТ подається від термопар, встановлених безпосередньо біля обмоток нагрівача. Вибір режимів роботи (градування печі) перед початком вирощування проводиться за допомогою контрольної термопари, яка протягується вздовж осі печі. Точність регулювання температури складає $\pm 0,5$ °С.

Температурний профіль формується температурами t_2 і t_3 . Цими температурами задається певний температурний градієнт. В залежності від величини градієнту $\Delta t = t_1 - t_3$ є різним ступінь пересичення пари на фронті кристалізації і відповідність складу вирощеного зливка складу шихти.

Вертикальна конфігурація ростової системи дає змогу розмістити ампулу точно по осі печі для досягнення симетричного радіального температурного розподілу. Таке розміщення ростової ампули дозволяє послабити конвекційні потоки у ньому [173]. При цьому також різко сповільнюється швидкість росту зливка. Тому між секціями печі із температурами t_2 і t_3 намотувалась ще одна секція, якою створювалась за допомогою температури t_1 можна було регулювати концентрацію пари на фронті кристалізації і ступінь її пересичення. Основні умови випаровування і кристалізації задавались температурами t_2 і t_3 . Різниця цих температур підтримувались в межах $4 \div 5$ градусів.

У випадку коли вирощування монокристалів $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ здійснювалось при різницях температур $t_2 - t_3 > 10^0$ С у вирощеному зразку за допомогою селективного травлення на площині (111) було виявлено включення призмovidної форми. В околі цих включень відбулося порушення росту монокристалу, тобто формувались блоки. За таких градієнтів температур можна було виявити деякі невідповідності складу вирощеного злитку, особливо на початку його росту, від складу шихти. Крім цього, в таких

умовах вирощування має місце нерівномірний розподіл електрично-активних центрів, що визначають провідність зразків, взятих із різних частин злитку по його довжині. Такі властивості злитків, очевидно, визначається великим перенасиченням пари на фронті кристалізації, а також флуктуацією його концентрації.

Однак, температурний режим вирощування задає температура t_2 . Від значення температури t_2 залежить вибір температур t_1 і t_3 . Для вирощуванні монокристалів $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ нами температура t_2 підбиралась на 100^0 менше температури солідуса відповідного складу, вибраного для вирощування. Таким чином шихта у процесі вирощування перебувала при однаковій температурі t_2 , а ріст монокристал $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ відповідного складу відбувався у верхній частині ампули при температурі t_3 . і у кристалографічному напрямку [111]. На початку вирощування ампула розміщується всередині печі так, що верхній кінець вільного об'єму співпадає із максимумом температури. Це приводить до відгонки дрібних частинок шихти, тобто до попередньої очистки місця зародкоутворення і росту.

Нагрівання здійснювалось від незалежних нагрівачів опору, а режим роботи нагрівачів постійно контролюється і регулюється електронними регуляторами температур. Вхідний сигнал на них подається від диференціальних хромель-алюмелевих термопар, один спай яких знаходиться безпосередньо на обмотках нагрівачів, що забезпечує малу інерційність роботи терморегуляторів. Встановлення робочого режиму перед початком вирощування проводилось протягуванням контрольної термопари, вздовж осі печі.

Ампула для вирощування заповнювалася матеріалом приблизно на дві третини свого об'єму і витягувалась вгору зі швидкістю $0.3-0.4 \text{ мм/час}$ і при заданому температурному режимі визначала швидкість росту кристалу. Зародження кристалу відбувалось у капілярі ампули.

Після завершення процесу вирощування, кристал охолоджувався до кімнатної температури у режимі вимкненої печі.

Дослідження кристалів, отриманих методом сублімації, показали, що склад вирощеного злитку відповідає складу шихти тільки у випадку «квазітермічних» умовах їх вирощування, тобто у випадку малих градієнтів температур на фронті кристалізації і низьких швидкостей руху ампули.

2.4. Рентгеноструктурний аналіз монокристалів $Cd_xZn_{1-x}Te$ вирощених методом сублімації

Вище описаним способом були вирощені монокристалічні зливки $Cd_{1-x}Zn_xTe$ діаметром до 18 мм і довжиною до 30 - 40 мм як у вакуумованих кварцових ампулах так і в атмосфері водню, а також із шихти синтезованої у водню (рис. 2.3). Метод сублімації з газової фази дає також широкі можливості для легування в процесі росту, в тому числі для введення декількох добавок в кристал який росте. Цим методом були також отримані леговані монокристали $Cd_{1-x}Zn_xTe$ домішками Cl, Al, V .



Рис.2.3. Монокристал $Cd_{1-x}Zn_xTe$, вирощений методом сублімації.

Вирощені злитки мали *p*-тип провідності з концентрацією дірок меншою 10^{12} cm^{-3} і їх рухливістю при $300 \text{ }^{\circ}\text{K}$, визначеною на основі ефекту Холла, яка міняється у різних зразках в інтервалі $(40 \div 80) \frac{\text{cm}^2}{\text{B} \cdot \text{c}}$.

Для дослідження структури вирощених монокристалів $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ було проведено рентгенівський фазовий та структурний аналізи [167, 174]. Рентгенівський фазовий та структурний аналізи зразків $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Te}$ проводився методом рентгенівської дифракції на дифрактометрі ДРОН-3.0, застосувавши покроковий режим у діапазоні 10° - 90° із кроком 0.03° (2θ). Випромінювання $\text{Cu-K}\alpha$ виділялось графітним монохроматором у заломленому промені. Окремі дані відбивання, зокрема положення, півширина та інтегрована інтенсивність для кожного піку аналізувались програмою ProFit. Опромінення структури найменших площ проводились за допомогою програми FullProf [175], яка базується на методі Рітвельда. Інтенсивності окремих піків з кожної фази використовувались в програмі FORTRAN [176], яка базується на методі найменших площ, для знаходження сталих градування. Аналіз рентгенівських дифрактограм для зразків $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$, вирощених методом сублімації, виявив наявність однієї фази виду структури ZnS (рис. 2.4.) – гранецентрована кубічна гратка (г.ц.к.) із просторовою групою $F43m$, де Te займає тетраедричні вузли $4c$ з координатами $(\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4})$, а Cd займає вузол $4a$ з координатами (000) .

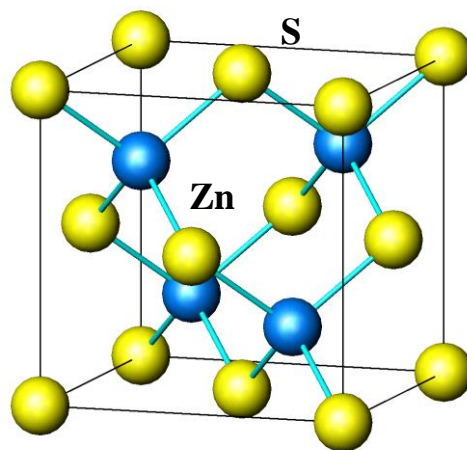


Рис. 2.4. Кристалічна структура ZnS

На рис. 2.5. подано результати дослідження структурної досконалості зразка $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ ($x = 0.9$) вирощеного методом сублімації, де наведені експериментальна і розрахункова дифрактограми та різницевий профіль положення рентгенівських максимумів, які добре узгоджуються.

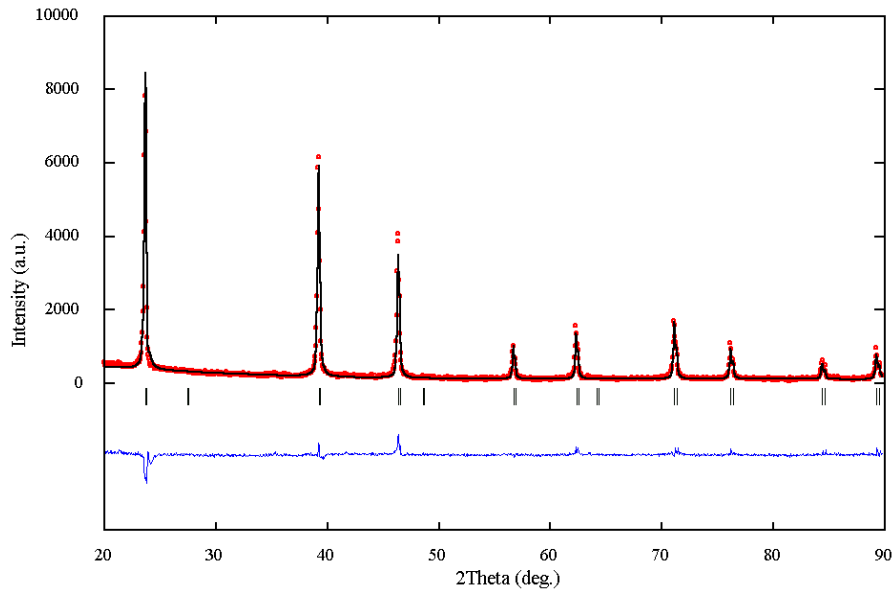


Рис. 2.5. Експериментальна (\cdot), розрахункова (суцільна лінія) дифрактограми та різницевий (внизу) профіль рентгенівських максимумів у діапазоні $20^\circ - 90^\circ$.

З рентгенівських дифрактограм було визначено параметри кристалічної ґратки, які підтверджують факт утворення твердих розчинів $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$, вирощених методом сублімації.

Контроль складу $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ ($0 < x < 1$) за довжиною і діаметром зливків проводився також методом рентгенівської дифракції, описаним вище. Для цього вибирались зразки з різних частин зливка рис. 2.6 [167].

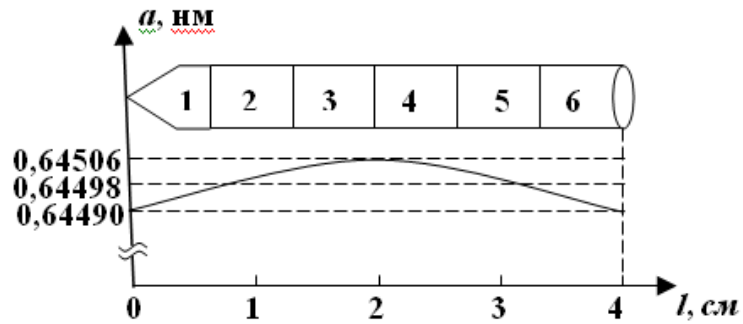


Рис. 2.6. Схематичний поділ кристалу $\text{Cd}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{Te}$ та зміна його параметра ґратки по довжині злитку.

Період ґратки кристалу в різних частинах зразка (рис. 2.6) практично не відрізняються, тобто різниця значень параметра ґратки $a_{i+1} - a_i \approx 10^{-5} \text{ \AA}$, $i = 1 - 5$. Це пов'язано з точністю експерименту, а не з різницею в періодах ґратки за довжиною зразка. Це свідчить про високу структурну однорідність монокристалічного зливку із заданим складом по всій його довжині. Необхідно зазначити, що для інших складів x в монокристалах $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ характер зміни параметра ґратки за довжиною зливка практично не змінюється [167, 174].

Таким чином, метод сублімації дозволяє вирощувати монокристали (CdTe , $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$) структурно-однорідними за довжиною злитку з концентрацією точкових ($\sim 10^{13} \text{ см}^{-3}$ при 300 K) і лінійних дефектів $N_d \leq 10^5 \text{ см}^{-2}$. Крім цього, за рахунок малої зміни параметра ґратки вздовж монокристалічного зливку (CdTe , $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$) коефіцієнт придатності робочого матеріалу становить $\sim 80 \%$.

2.5. Методи пасивації атомарним воднем монокристалів CdTe, Cd_{1-x}Zn_xTe вирощених з газової фази

Області пасивації воднем залежать від способу введення водню. Тому кристали Cd_{1-x}Zn_xTe, вирощені методом сублімації, піддавались водневій обробці різними способами:

1. Вирощування у атмосфері водню;
2. Зразки прогрівались в атмосфері водню при температурах в межах 300 °C – 400 °C;
3. Водень вводився із газового розряду.

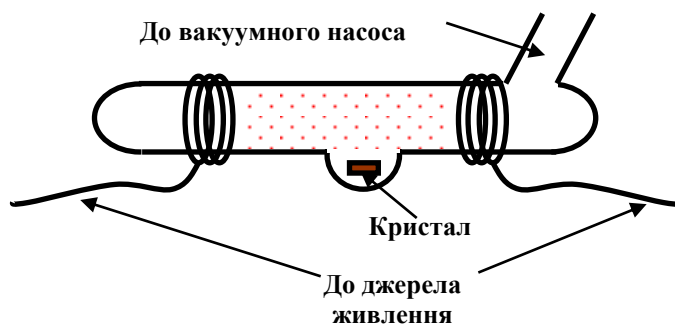


Рис. 2.7. Трубка для газового розряду у атмосфері водню

Розрядна трубка, яку було використано для газового розряду, зображена на рис. 2.7. Зразки у газорозрядній трубці поміщались у відводі на відстані 6 см від розрядного потоку.

Водень для розряду отримували методом електролізу з двохступінчатою сушкою:

1. Хімічна – очистка від парів лугу;
2. При високих температурах від кисню, а потім сушка через силікагель.

Трубку перед кожним експериментом (газовим розрядом) промивали розчином соляної і азотної кислоти, після цього декілька раз дистильованою водою. Накачка водню в трубку здійснювалось з одночасним відкачуванням форвакуумним насосом до вакууму 10^{-3} Тор. Високочастотне поле близько 1500 В і частота – 2 МГц, прикладалося до котушок, намотаних на кінцях розрядної трубки.

На рис. 2.8. подано профіль розподілу водню за глибиною проникнення в зразок $\text{Cd}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{Te}$, який оброблений у газовому розряді [167]. Крива 1 поміряна на виколотому зразку (площина сколу (110)) та в подальшому обробленому у газовому розряді атмосфері водню, а 2 – відповідає виколотому зразку (площина (110)) та підданому хімічній поліровці перед обробкою в газовому розряді.

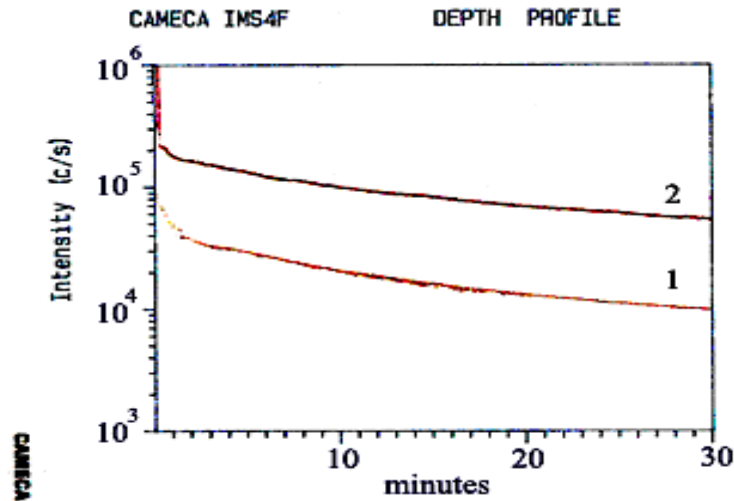


Рис. 2.8. Профіль часового розподілу водню в зразку $\text{Cd}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{Te}$ за глибиною проникнення ($h = 12.5$ мкм), обробленого у газовому розряді атмосфері водню.

1 – сколений зразок в площині (110) та в подальшому обробленому у газовому розряді атмосфері водню; 2 – сколений зразок в площині (110) та підданому хімічній поліровці перед обробкою в газовому розряді.

Як видно з рис 2.8 хімічна поліровка зразка приводить до збільшення концентрації водню у приповерхневому шарі монокристалу $\text{Cd}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{Te}$ на порядок. Це пов'язано з тим, що після хімічної поліровки зразка в площині (110) число обірваних зв'язків значно зменшується і тим самим призводить до збільшення коефіцієнта дифузії атомарного водню в при поверхневий шар монокристалу.

Висновки до розділу

1. На основі аналізу термодинамічних даних потрійної системи Cd-Zn-Te, встановлено та апробовано оптимальні умови вирощування монокристалів $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ ($0 < x < 1$) методом сублімації. Температура вирощування $\sim 980^\circ\text{C}$ для $\text{Cd}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{Te}$, швидкість росту – $0.3-0.4 \text{ мм/час}$, температурний градієнт на фронті кристалізації – $5 \text{ }^\circ\text{C/см}$.
2. Модифіковано установку для вирощування високоомних ($\sim 10^8 \text{ Ом}\cdot\text{см}$) монокристалів CdTe, $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ в атмосфері водню методом сублімації. Модифікація полягає у використанні в установці вертикальної конфігурації ростової системи з трьохрівневим температурним режимом.
3. Проведено рентгенівський фазовий та структурний аналізи монокристалів $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ вирощених методом сублімації. Показано можливість отримання однорідних за складом структурно досконалих монокристалів $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ за довжиною і діаметром зливка цим методом з коефіцієнтом придатності робочого матеріалу $\sim 80 \%$.
4. На основі методів пасивації (вирощування у атмосфері водню методом сублімації, температурна обробка у діапазоні $300 \text{ }^\circ\text{C} - 400 \text{ }^\circ\text{C}$ в атмосфері водню, введення водню із газового розряду) електрично-активних центрів виду розтягу і/або стиску в монокристалах CdTe, $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ запропоновано отримання високоомних ($\sim 10^8 \text{ Ом}\cdot\text{см}$) монокристалів CdTe, $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ з фоновою концентрацією точкових ($\sim 10^{13} \text{ см}^{-3}$ при 300 K) і лінійних ($N_L \sim 10^5 \text{ см}^{-2}$) дефектів.

РОЗДІЛ 3. Вплив пасивації атомарним воднем монокристалів CdTe, Cd_{1-x}Zn_xTe, вирощених методом сублімації на їх електропровідність та фотолюмінесцентні властивості

3.1 Вступ

Робота оптично-реєструючих приладів на основі наноструктур виду n-p-i-m [177] та детекторів X - і γ -випромінювань з використанням монокристалів CdTe, Cd_{1-x}Zn_xTe, базується на явищах фотопровідності та електропровідності. Під дією прикладеного до оптично-реєструючого приладу (детектора) електричного поля нерівноважні носії заряду, що виникли внаслідок поглинання квантів іонізуючого випромінювання в об'ємі напівпровідника, дрейфують до електродів і створюють електричний сигнал, який фіксується зчитуючою апаратурою у зовнішньому колі. Для збільшення амплітуди вихідного електричного сигналу необхідно провести інтеркаляцію водню в базові напівпровідники. Це призведе до пасивації атомарним воднем електрично-активних розсіючих центрів, що в кінцевому зменшить їх концентрацію та покращить параметри детекторів [178], зокрема збільшить значення $\mu\tau$ та роздільну здатність оптично-реєструючих приладів [146, 177].

Завдяки високій чутливості та роздільній здатності оптичні вимірювання є зручним способом дослідження енергетичних рівнів домішково-дефектних центрів виду розтягу чи стиску і оцінки структурної досконалості монокристалів телуриду кадмію та твердих розчинів Cd_{1-x}Zn_xTe, оскільки, на відміну від електричних вимірювань, їх можна проводити безконтактним методом. Відомо [180], що виготовлення якісних електричних контактів до цього матеріалу є складною і ще неповністю розв'язаною задачею. Зокрема, одним з найбільш інформативних методів, що використовується для тестування дефектів у монокристалах, вважається метод низькотемпературної фотолюмінесценції (ФЛ). Цей метод (ФЛ) особливо

цінний для прямозонних матеріалів – $A^{II}B^{VI}$ та $A^{III}B^V$, для яких, завдяки високій чутливості методу, вдається встановити природу центрів люмінесценції, аналізувати домішково-дефектний склад монокристалів та визначити їх концентрацію, розподіл домішок по об'єму, вивчати особливості поверхневих рекомбінаційних центрів, електрон-фононну взаємодію.

Існує достатня кількість публікацій, присвячених дослідженню ФЛ монокристалів легованих домішками водню монокристалів телуриду кадмію [181] та твердих розчинів $Cd_{1-x}Zn_xTe$ [182, 152]. Однак більшість досліджень було виконано на напівпровідникових зразках, отриманих за допомогою рідкофазних методів вирощування.

У цьому розділі приведені результати дослідження електричних, фотоелектричних та фотолюмінесцентних властивостей монокристалів $CdTe$, $Cd_{1-x}Zn_xTe$ ($x=0.4, 0.1$) вирощених методом сублімації в атмосфері водню або оброблених при різних часових та температурних режимах. Основні результати цих досліджень опубліковано в роботах [165, 167, 174, 183 – 197].

3.2. Технологія підготовки монокристалічних зразків $CdTe$ та $Cd_{1-x}Zn_xTe$ для дослідження електричних та фотолюмінесцентних властивостей

Процес одержання зразків для дослідження структури кристалів $CdTe$ та $Cd_{1-x}Zn_xTe$ був наступним. Зразки для дослідження електричних, оптичних властивостей та структури монокристалів $Cd_{1-x}Zn_xTe$ отримувались сколюванням на пластини потрібної товщини вздовж кристалографічної площини типу (110). Орієнтації зразків в напрямі (111) проводилось ребром двогранного кута між двома площинами сколу (110) та (101), які є площинами спайності. Також зразки для дослідження отримувались розрізанням вирощених монокристалічних зливків у визначеному напрямку тонкою сталевією дротиною при постійному змочуванні масляною суспензією абразивного порошку марки М-5. Шліфовка поверхонь зрізу

проводилась вручну, використовуючи латунні оправки та водяну суспензію мікропорошку М-5, а самі зразки наклеювались за допомогою парафіну на шліфувальну головку. Заключним етапом обробки поверхонь зразків, для усунення пошкодженого в результаті різання та механічного шліфування поверхневого шару, є хіміко-механічне полірування у 5% розчині бром у етиленгліколі та диметилформаміді. Знімався шар щонайменше у 500 мкм з кожної шліфованої сторони зразка. Після полірування проводилося багаторазове промивання зразків у бідистильованій воді та чотирхлористому вуглеці марки ОСЧ (особливо чистий).

Травник складом $\text{HF}:50\% \text{CrO}_3$ в $\text{H}_2\text{O} = 2:3$ використовувався у якості селективного [198]. Час травлення складав 15–20 секунд при кімнатній температурі. Після травлення зразки багаторазово промивалися у бідистильованій воді та просушувалися.

В якості контактного матеріалу до кристалів $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ р-типу провідності використовувалась мідь, яка на свіжосколотій або протравленій поверхні наносилась напиленням у вакуумі через маски, а для зразків n-типу провідності – задовільним контактом був індій який також наносився напиленням у вакуумі на свіжі сколи або протравлені поверхні. Після нанесення контактів до них індієм припаювалися срібні дротини, що служили електродами.

Електричні та фотоелектричні властивості досліджуваних монокристалів вимірювались в інтервалі температур $80 \div 300 \text{ K}$ при напрузі, велична якої знаходилася в межах лінійної залежності вольт-амперної характеристики (ВАХ). Для вимірювання питомого опору зразка при певній температурі використовували рідкий азот. З кріостату насосом викачували повітря, тобто створювали вакуум і заливали азот. В результаті термопара, що знаходиться біля зразка і вільний кінець термопари є в азоті, тобто при певній температурі. При прогріванні печі азот випаровується і температура зразка зростає. Коли піч не нагрівається, тоді температура вільного кінця

термопари зразка і вольтметр показує 0 *mV*. При зростанні температури зразка ми за допомогою вольтметра фіксуємо зміну напруги (в *mV*).

Фотоелектричні дослідження проводились в режимі постійного поля. До зразків прикладалася напруга у 15 – 20 В. Для уникнення можливого впливу фото-електрорушійної сили (ЕРС) контакти і приконтактні області досліджуваних зразків прикривалися фольгованим папером, з боку падаючого світла.

При дослідженні високоомних $R \sim (10^6 \div 10^9 \text{ Ом})$ монокристалів CdTe, Cd_{1-x}Zn_xTe для вимірювання напруги зразка послідовно до нього під'єднували додатковий опір, але такий, що $R_d \ll R_{mV}$, де R_d - додатковий опір, R_{mV} – опір вольтметра.

3.3. Температурна залежність електропровідності вихідних монокристалів Cd_{0.9}Zn_{0.1}Te

У літературному огляді (розділ 1) було відзначено, що навіть у найбільш чистих і структурно досконалих монокристалах CdTe та твердих розчинах Cd_{1-x}Zn_xTe є домішки і дефекти, які в забороненій зоні утворюють енергетичні рівні різної глибини [199, 109]. Найбільш типовими і повторюваними є структурні дефекти і комплекси [64, 199, 200] побудовані на їх основі. Концентрація вакансій кадмію (V_{Cd}) і цинку (V_{Zn}) у Cd_{1-x}Zn_xTe завжди більша від концентрації вакансій телуру (V_{Te}), оскільки енергія зв'язку атомів Cd та Zn є меншою ніж для атомів телуру. Вакансії кадмію і цинку, будучи однократно і двократно зарядженими створюють асоціат. Зокрема, як в CdTe, так і в Cd_{1-x}Zn_xTe двозарядні вакансії створюють із домішковими донорами А-центри $(A \equiv V_{Cd}^{2-}, X^+)^-$, які є акцепторами. Донорами X^+ у нелегованих кристалах CdTe, Cd_{1-x}Zn_xTe можуть бути неконтрольовані домішки (Cu, O, Fe, Pb та ін.), а також леговані домішки

хлору, які створюють в цих кристалах комплекси $(V_{Cd}^{2-}, 2Cl^+)^0$ і $(V_{Cd}^{2-}, Cl^+)^-$. Тому V_{Cd} і V_{Zn} у більшості випадків визначають електрофізичні властивості кристалів $Cd_{1-x}Zn_xTe$, зокрема, їх питомий опір, рухливість і час життя носіїв заряду.

Дослідження електричних властивостей монокристалів $Cd_{1-x}Zn_xTe$ [186] проводились в інтервалі температур $80 K \div 300 K$ при напрузі, величина якої знаходилася в межах лінійної залежності вольт-амперної характеристики (ВАХ). Нелеговані зразки були p -типу провідності з питомим опором $\rho = (10^5 \div 10^6) \text{ Ом} \cdot \text{см}$. Вимірювання температурних залежностей темного струму проводились на зразках, отриманих з монокристалу з площиною сколу (110).

На рис. 3.1. наведено температурні залежності темного струму нелегованих зразків $Cd_{0,9}Zn_{0,1}Te$, вирощених методом сублімації. У межах досліджуваних температур ($80 K - 300 K$) для цих зразків спостерігаються три нахили, які характеризують внесок у електропровідність центрів акцепторного типу з енергіями активації $0.04 eV$, $0.15 eV$ і $0.35 eV$.

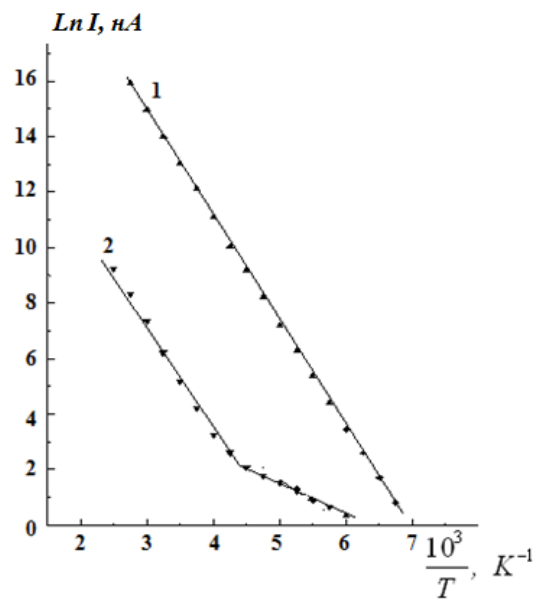


Рис. 3.1. Температурна залежність темного струму нелегованих зразків $Cd_{0,9}Zn_{0,1}Te$

$$1 - E_V + 0.35 \text{ eV}; 2 - E_V + 0.04 \text{ eV}, E_V + 0.15 \text{ eV}$$

Енергетичне положення рівня 0.15 eV може змінюватися в межах $(0.1 \div 0.18) \text{ eV}$, а $0.35 \text{ eV} - (0.3 \div 0.4) \text{ eV}$ [109, 199]. У вихідних компонентах Cd, Zn і Te неконтрольовані домішки Ag, As, P створюють акцепторні рівні з енергією $E_V + (0.06 \div 0.15) \text{ eV}$ [109, 199]. Енергії активаційних рівнів в інтервалі $E_V + (0.1 \div 0.2) \text{ eV}$ у CdTe відповідають енергії активації асоціату $(V_{Cd}^{2-}, X^+)^-$ [109]. Енергетичні рівні $(E_V + (0.3 \div 0.4) \text{ eV})$, які знайдені з температурних залежностей темного струму нелегованих зразків $Cd_{0.9} Zn_{0.1} Te$ (рис. 3.1) належать одноразово іонізованій вакансії кадмію V_{Cd}^- [64, 199, 200].

Енергетичний рівень активації 0.04 eV є властивим як CdTe, так і $Cd_{1-x} Zn_x Te$. Необхідно зазначити, що концентрація акцепторних дефектів, які пов'язані з цим енергетичним рівнем залежить від різниці температури шихти і температури росту кристала в установці для вирощування $Cd_{1-x} Zn_x Te$. [201].

На рис. 3.2, рис. 3.3 представлені результати експериментальних вимірювань температурної залежності темної електропровідності зразків, взятих з чотирьох частин (1 – 4) зливку від початку його росту (рис. 2.6, розділ 2, § 2.4,) [165]. Вирощені зразки при температурі 300 K мали p -тип провідності з концентрацією дірок не більше 10^{12} см^{-3} та рухливістю дірок у різних частинах зливку по його довжині, значення якої знаходиться в діапазоні $40 \text{ см}^2 / \text{В} \cdot \text{с} - 80 \text{ см}^2 / \text{В} \cdot \text{с}$. Як видно з графіків (рис. 3.2, рис. 3.3) електропровідність зразків змінюється в залежності від величини активаційних рівнів у домішковій області.

Для кожного зразка (1 – 4) взятого від початку росту зливку, у вимірюваному інтервалі температур ($170 \text{ K} - 300 \text{ K}$), залежність $\sigma = f\left(\frac{10^3}{T}\right)$ має

один нахил, який визначається енергією активації електрично-активних центрів величиною 0.55 eV , 0.44 eV , 0.36 eV и 0.33 eV відповідно (рис. 3.2).

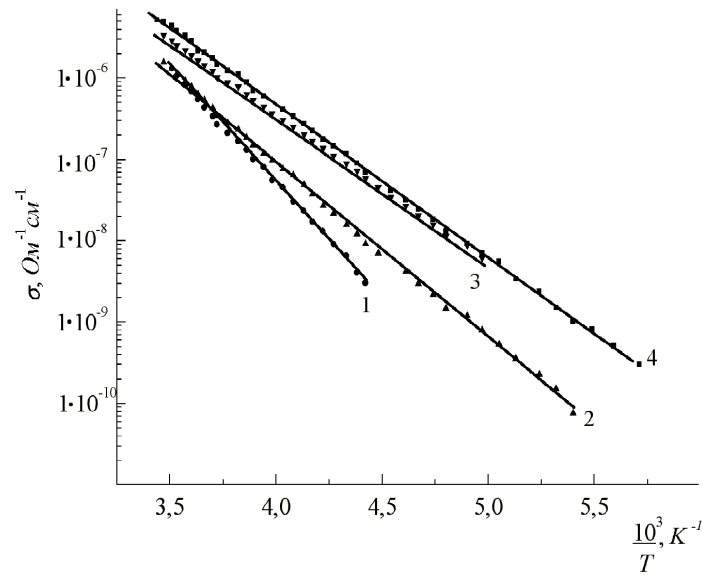


Рис. 3.2. Температурна залежність темної електропровідності зразків $\text{Cd}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{Te}$ взятих з чотирьох частин (1 – 4) зливку від початку його росту

1 – $E_V + 0.55\text{ eV}$; 2 – $E_V + 0.44\text{ eV}$; 3 – $E_V + 0.36\text{ eV}$; 4 – $E_V + 0.33\text{ eV}$.

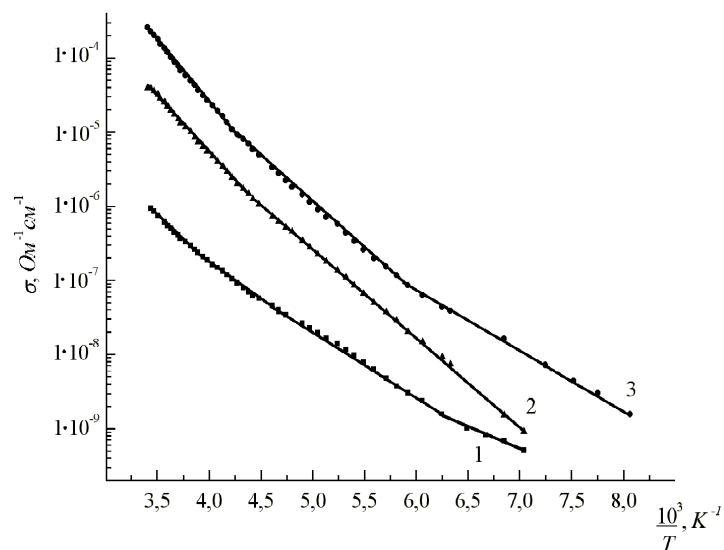


Рис. 3.3. Температурна залежність темної електропровідності $\text{Cd}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{Te}$ взятих з різних частин зливку (5,6) від кінця росту зливку

1 – $(E_V + 0.12\text{ eV}, 0.17\text{ eV}, 0.20\text{ eV})$ (6); 2 – $(E_V + 0.22\text{ eV}, 0.31\text{ eV})$ (5);

$$3 - (E_V + 0.17 \text{ eV}, 0.28 \text{ eV}, 0.32 \text{ eV}) \quad (5).$$

Зразки, які взяті з кінця росту (5 – 6) зливку у вимірюваному інтервалі температур (130 K – 300 K) мали акцепторні центри з енергією активації $E_V + (0.12 - 0.22) \text{ eV}$ і $E_V + (0.28 - 0.35) \text{ eV}$ (рис. 3.3).

Більшість центрів у $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ з вище приведеними енергіями активацій є характерними і для CdTe . Енергії активації в інтервалі $E_V + (0.12 - 0.20) \text{ eV}$ належать до групи складних акцепторних комплексів $(V_{\text{Cd}}^{2-} D^+)^-$ [64], які утворюються на основі двозарядної вакансії кадмію та донорних домішок. Особливо необхідно відзначити рівень з енергією активації 0.28 eV , оскільки згідно роботи [89] він приписується домішці Cu . Проте в нашому випадку рівень з такою енергією систематично проявляється в зразках, які контактували зі стінками кварцевих ампул, з яких може дифундувати як домішка Si , так і кисню O [201].

Другу групу електрично активних центрів представляє група з енергіями $E_V + (0.33 - 0.44) \text{ eV}$. За даними роботи [200] такі центри належать структурним дефектам, зокрема, однозарядній вакансії Cd . У роботі [202] інтервалу енергій активацій $E_V + (0.28 - 0.35) \text{ eV}$ приписують неконтрольованим домішкам Cu в $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$. Активаційні рівні з енергіями $E_V + (0.4 - 0.55) \text{ eV}$ у забороненій зоні зумовлені надлишком міжвузлового Cd у монокристалі $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ [109].

Таким чином, спектр електрично-активних центрів, які визначають провідність кристалів $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ досить широкий. Розкид енергій активаційних центрів, отриманих із електричних вимірювань, може бути зумовлено зміщенням енергії акцепторів за рахунок кулонівської взаємодії іонізованих донорів, а також за рахунок релаксаційних процесів, які спостерігаються у всіх цих кристалах. Релаксаційні процеси сильніше проявляються у високоомних кристалах з глибокими рівнями. У таких зразках час релаксації залежить від температури і може вимірюватися

годинами. Тому при вимірюванні, наприклад, температурної залежності опору рівноважні стани, особливо при низьких температурах, як правило не досягаються. В цьому випадку енергія активації домішкового центру, визначена із температурних залежностей опору, буде завищеною.

3.4. Температурна залежність електропровідності монокристалічних зразків CdTe та $Cd_{1-x}Zn_xTe$ прогрітих у атмосфері Cd і Zn

Досконалість напівпровідникових монокристалів визначається технологічними умовами їх отримання. Дослідження впливу прогрівання кристалів $Cd_{1-x}Zn_xTe$ в атмосфері Cd і Zn дає можливість в деякій мірі розв'язати проблему отримання зразків однорідних за складом.

Тому дослідження впливу температурного відпалу монокристалів $Cd_{1-x}Zn_xTe$ в атмосфері Cd і Zn при температурах 300 °C і 400 °C на їх електричні властивості є актуальною задачею як для отримання структурно однорідних за складом зразків, так і для транспортних властивостей.

На рис. 3.4 наведено експериментальні вимірювання температурної залежності електропровідності зразка $Cd_{0.85}Zn_{0.15}Te$, отриманого з 5 частини зливка (рис. 2.6, розділ 2, § 2.4,) і прогрітого в парах вільного Cd і Zn при температурі 300 °C.

Крива 1 показує залежність $\sigma = f\left(\frac{10^3}{T}\right)$ для вихідного, а крива 2 – прогрітого в парах Zn і Cd. Як видно із графіків (рис. 3.4), електропровідність зразка при $T = 300 K$ після прогрівання його в атмосфері Zn і Cd зросла майже на порядок. При температурах набагато менших за кімнатну зразок характеризувався високою концентрацією мілких акцепторних центрів. Таким чином, після прогрівання зразка $Cd_{0.85}Zn_{0.15}Te$ в атмосфері Zn і Cd крива залежності електропровідності від температури майже паралельно зсувається в область більш високих значень відносно температурної залежності електропровідності непрогрітого зразка.

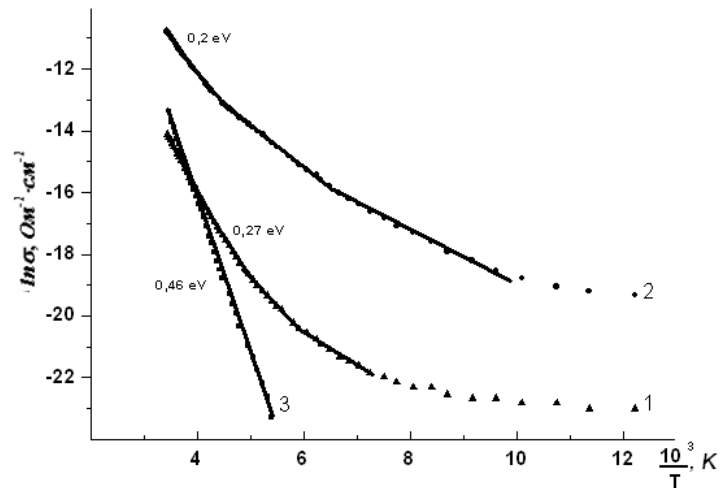


Рис. 3.4. Температурна залежність темної електропровідності монокристалів $\text{Cd}_{0.85}\text{Zn}_{0.15}\text{Te}$:

- 1 – вихідний; 2 – прогрітий у парах Cd і Zn 1 год. при $300\text{ }^{\circ}\text{C}$;
3 – зразок 2 протравлений.

Це свідчить про те, що в процесі термічного прогрівання зразків в атмосфері Cd і Zn в основному змінюється концентрація мілких акцепторних дефектів [140].

Крива 3 на рисунку 3.4 описує температурну залежність електропровідності зразка $\text{Cd}_{0.85}\text{Zn}_{0.15}\text{Te}$ прогрітого в атмосфері Cd і Zn і протравленого бром-метаноловим травником.

Як видно з рис 3.4 тангенс кута нахилу температурної залежності електропровідності (крива 3) зростає відносно попередніх вимірювань (криві 1, 2) і відповідає енергії активації ($E_v + 0,46\text{ eV}$) дефектів, які розміщені від поверхні напівпровідника на відстані більшій ніж товщина протравленого приповерхневого шару. Природа цього енергетичного рівня, що знаходиться в забороненій зоні пов'язана з надлишком кадмію [109].

На рис. 3.5 показано температурні залежності електропровідності зразка $\text{Cd}_{0.85}\text{Zn}_{0.15}\text{Te}$, отриманого з 3-ої частини зливка (рис. 2.6, розділ 2, § 2.4,) і прогрітого в парах вільного Cd і Zn при температурі $400\text{ }^{\circ}\text{C}$. Як видно з графіків (рис. 3.5 криві 1, 2) зсув температурної залежності

електропровідності зразка в область більших значень при кімнатній температурі має такий же характер як і для зразка прогрітого при температурі $300\text{ }^{\circ}\text{C}$. Крім цього, на цих залежностях (криві 1, 2) в інтервалі температур ($95\text{ K} - 300\text{ K}$) спостерігаються три активаційні рівні як у непрогрітому зразку $\text{Cd}_{0.85}\text{Zn}_{0.15}\text{Te}$ в парах Cd і Zn, так і прогрітому. Причому, енергія цих активаційних рівнів як у непрогрітому зразку $\text{Cd}_{0.85}\text{Zn}_{0.15}\text{Te}$, так і прогрітому в парах Cd і Zn зменшується із зменшенням температури, при якій відбувається вимірювання електропровідності.

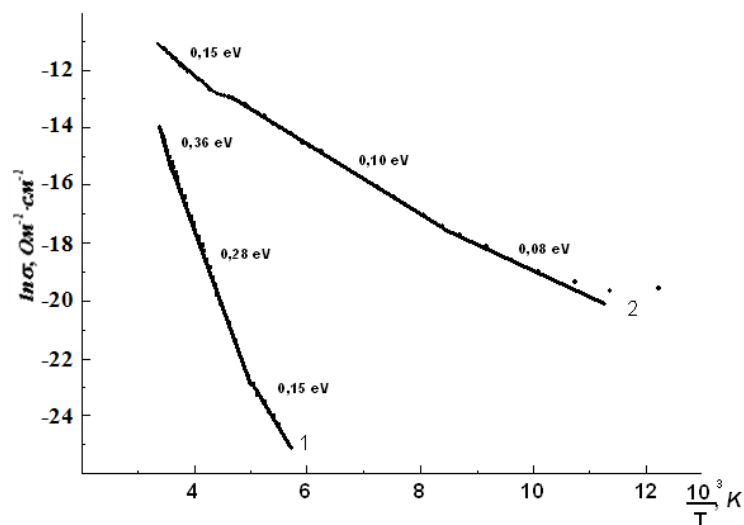


Рис. 3.5. Температурна залежність темної електропровідності монокристалу $\text{Cd}_{0.85}\text{Zn}_{0.15}\text{Te}$:

1 – вихідний; 2 – прогрітий в Cd і Zn при $t = 400\text{ }^{\circ}\text{C}$ протягом 1 год.

Зокрема, із зменшенням температури від 300 K до 95 K енергія активаційних рівнів у непрогрітому зразку зменшується з 0.36 eV до 0.15 eV , тоді як у прогрітому зразку 0.15 eV до 0.08 eV , тобто енергія активаційних рівнів у прогрітому зразку практично зменшується в два рази. Таке зменшення зумовлене тим, що при прогріванні зразків у парах Cd і Zn зростає надлишкова концентрація міжвузлових атомів Cd_i і Zn_i , що в кінцевому приводить до виникнення локальної деформації кристалічної

гратки та до деформаційного зсуву активаційного рівня до вершини валентної зони [203].

3.5. Температурна залежність електропровідності монокристалів $Cd_{1-x}Zn_xTe$, оброблених в атмосфері водню при різних часових інтервалах

Дослідження явища пасивації воднем домішок і дефектів проводилось на кристалах $Cd_xZn_{1-x}Te$ різного складу, а також різного типу провідності, зокрема на нелегованих і легованих хлором. Водень в зразки $Cd_xZn_{1-x}Te$ вводився способом його дифузії із газового розряду, прогріванням зразків в атмосфері водню при температурах $300\text{ }^{\circ}C - 400\text{ }^{\circ}C$, а також при вирощуванні монокристалів у атмосфері водню. При дифузії водню із газового розряду в основному дифундують іони водню.

Нами досліджувався вплив домішок водню на електричні властивості зразків $Cd_{1-x}Zn_xTe$ двох типів – низькоомних ($\rho \approx 10^4\text{ }Om \cdot cm$) і високоомних ($\rho \approx 10^6 - 10^7\text{ }Om \cdot cm$) прогрітих в молекулярному водню з концентрацією $10^{17} \div 10^{18}\text{ }cm^{-3}$. Зокрема, у роботі [167] зразки $Cd_{0.9}Zn_{0.1}Te$ прогрівались в атмосфері водню при температурах $300\text{ }^{\circ}C$ та $400\text{ }^{\circ}C$, а також водень вводився із газового розряду.

На рис. 3.6. приведено температурні залежності темної електропровідності зразка p -типу з високою концентрацією акцепторів ($A > D$). Зразок був витриманий у атмосфері водню при температурі $400\text{ }^{\circ}C$ на протязі 60 год. Як видно із рис. 4. (крива 2), після обробки зразка у атмосфері водню електропровідність при $300\text{ }K$ зменшилась більше, ніж на чотири порядки.

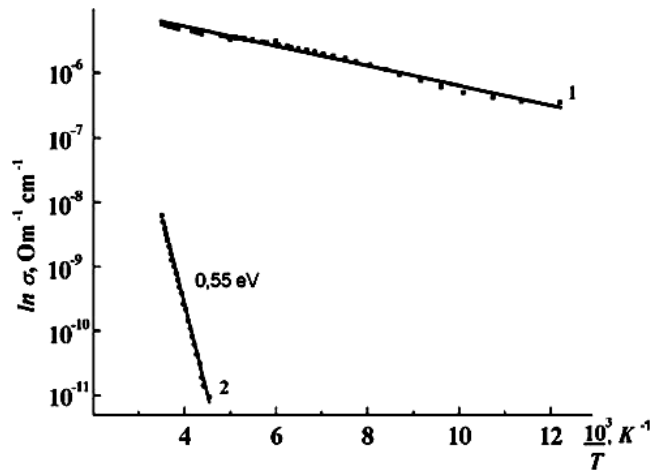


Рис. 3.6 Температурні залежності темної електропровідності $\text{Cd}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{Te}$:

1 – вихідний зразок;

2 – зразок, оброблений у атмосфері водню при температурі $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ на протязі 60 год.

Зразки до прогрівання були не фоточутливі. Після прогрівання відношення $\frac{\rho_{\text{темнове}}}{\rho_{\text{освітлене}}} = 10 - 80$. За температурною залежністю електропровідності (рис. 3.6) визначено енергію активації глибокого рівня, яка становить $0,55\text{ eV}$. До гідрогенізації зразка його електропровідність при кімнатній температурі визначалась тільки мілкими акцепторними домішками і власними дефектами. При термообробці в атмосфері водню, мілкі акцепторні центри в даному інтервалі температур не проявляються, тобто є майже повністю пасивовані.

Результати приведенного дослідження показали ефективну пасивацію як мілких акцепторних центрів, так і більш глибоких рівнів з енергією активації до $0,55\text{ eV}$. Для інших зразків цієї групи кристалів максимальне значення енергії активації становило $0,33\text{ eV} - 0,55\text{ eV}$.

Слід, однак, відзначити, що не для всіх зразків отримано настільки виразне відтворення явища пасивації. В деяких зразках мало місце не зменшення концентрації носіїв заряду, а їх збільшення. Це особливо

проявляється в зразках з високим питомим опором ($10^7 - 10^9$) $\text{Ом} \cdot \text{см}$ при температурі 300 K (рис 3.7)

Як видно із графіків представлених на рис. 3.7 пасивація домішок і дефектів у цьому зразку не відбулася, а навпаки – концентрація мілких електрично-активних центрів при кімнатній температурі зросла більше, ніж на порядок.

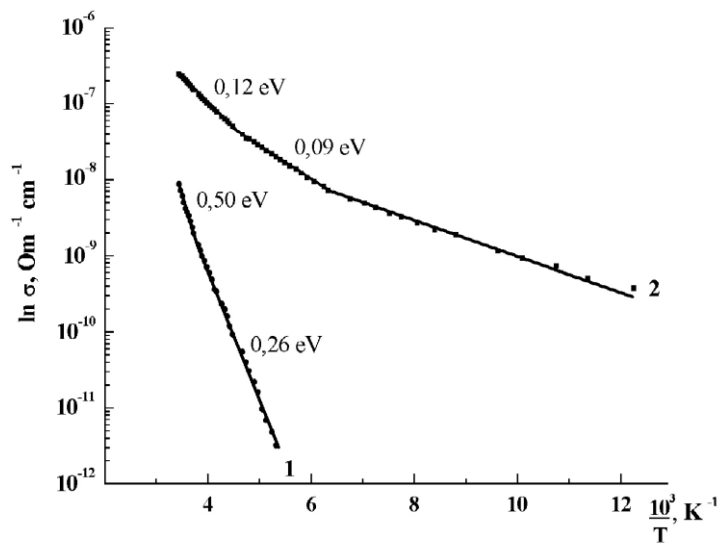


Рис. 3.7. Температурна залежність електропровідності зразка $\text{Cd}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{Te}$

1 – вихідний;

2 - прогрітий у атмосфері водню 100 год. при температурі $400 \text{ }^\circ\text{C}$.

Така поведінка електричних властивостей монокристалу після його прогрівання в парах водню може мати два пояснення. Одна із причин зростання концентрації домішкових центрів після термообробки зразка в парах водню може бути обумовлена генерацією нових дефектів. Дійсно, якщо тиск в ампулі над поверхнею кристала є менший рівноважного тиску компонентів, то при цих умовах буде мати місце втрата поверхнею зразка атомів Cd або Zn і, як наслідок, зростання концентрації акцепторів у приповерхневому шарі. З іншого боку, при обробці в атмосфері водню вихідного високоомного зразка (високоомність вихідного зразка

забезпечується самокомпенсацією) ефект впровадження домішок водню відображається у збільшенні концентрації електронів у зоні провідності, що в кінцевому змінює тип провідності напівпровідникового зразка.

На рис. 3.8. представлено температурні залежності σ зразка, який перед обробкою в газовому розряді водню піддавався прогріванню у вакуумі при температурі $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ на протязі 15 год. Як видно із рисунку (крива 2 а, 2 б), у зразках, які спочатку були оброблені у вакуумі, а потім у газовому розряді водню, відбувається досить значна пасивація електрично-активних центрів, оскільки електричний опір збільшився на чотири порядки.

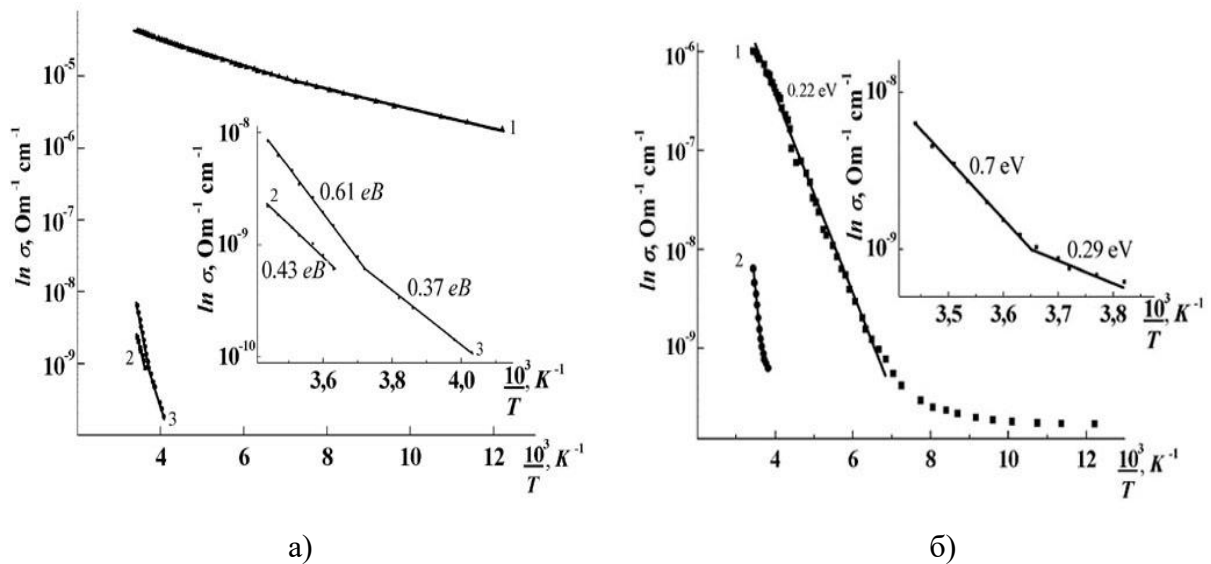


Рис. 3.8 Температурні залежності електропровідності зразків $\text{Cd}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{Te}$:

1 а, б – відповідають вихідному зразку з питомим електричним опором

$$10^4 \text{ Ом} \cdot \text{см}, 10^6 \text{ Ом} \cdot \text{см} \text{ відповідно при } T = 300 \text{ K};$$

2 а, б – відповідають зразкам 1 (а, б), які спочатку прогрівалися у вакуумі при температурі $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ на протязі 15 год., а після цього були оброблені в газовому розряді атомарного водню протягом 15 год.;

3 а – відповідає повторній обробці зразка 2 а в газовому розряді водню 1,5 год.

Питомий електричний опір досліджуваного зразка (1 а) до прогрівання у вакуумі дорівнював $10^4 \text{ Ом} \cdot \text{см}$, а після прогрівання та обробки у газовому

розряді атомарного водню став більшим $\sim 10^8 \text{ Ом} \cdot \text{см}$. При обробці зразків у водні без прогрівання у вакуумі такого рівня пасивації не досягалось. Переважно у високоомних компенсованих зразках з опором більшим $10^8 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ при обробці їх у водні не спостерігається істотного зростання опору, а навпаки – в більшості із них навіть зменшується.

Як видно із рис. 3.8 пасивація спостерігається як у зразках з високою концентрацією акцепторів, так і в зразках, які прогріті ($600 \text{ }^\circ\text{C}$) у вакуумі. Вихідні зразки були не леговані, а тому можна вважати, що основними центрами, які пасивуються в даному випадку, є структурні дефекти з енергією іонізації приблизно рівній $0,06 \text{ eV}$ та не контрольовані домішки. Під час прогрівання зразків у вакуумі основними дефектами, які при цьому утворюються, є вакансії в підгратці металу. В монокристалах $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ це вакансії Cd і Zn, концентрація яких залежить від температури і часу прогрівання. Прогрівання $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Te}$ у водню сприяє також “очищенню” кристалів від міжвузлових електрично-активних центрів.

У кристалах, оброблених в газовому розряді водню, водень вводиться у приповерхневий шар (l) монокристалу (рис. 3.9) завдяки тому, що дифузія водню відбувається у приповерхневий шар, глибиною $l \approx 12,5 \text{ мкм}$ (рис. 2.8, Розділ 2 § 2.5). Тому пасивація домішково-дефектних центрів в основному відбувається у приповерхневому шарі l .

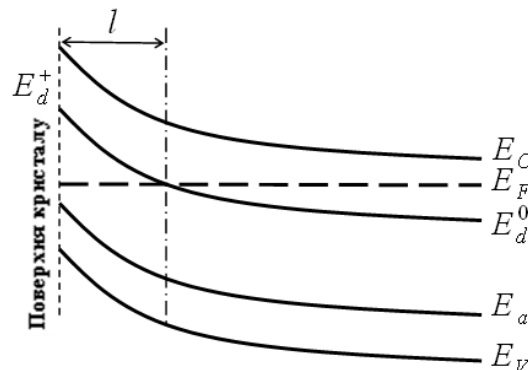
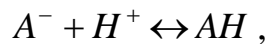


Рис. 3.9. Зонна структура монокристалу $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ з пасивованою приповерхневою областю

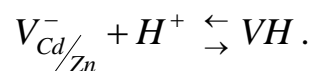
Для пояснення отриманих електричних властивостей скористаємось зонною схемою, яка представлена на рис. 3.9, де $l \approx 12.5$ мкм (рис. 2.8, Розділ 2 § 2.5) – ширина пасивованої приповерхневої області кристалу.

Для пасивації необхідно, щоб рівень Фермі був розміщений нижче енергії рівня водню E_d^H і вище енергії рівня акцептора E_a . Така енергетична схема є сприятливою для іонізації водню, тобто до утворення позитивно іонізованих атомів водню H^+ та іонізації акцепторів. Іони водню, взаємодіючи з іонізованими акцепторами за реакцією:

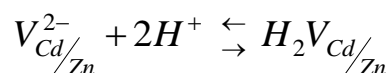


утворюють електрично-нейтральний комплекс.

У нашому випадку, акцепторами є вакансії Cd або Zn, а тому реакцією утворення комплексу є:



А у випадку двозарядного стану вакансії Cd або Zn реакцією утворення комплексу є



Отже, наведена зонна модель пасивації енергетично активних домішково-дефектних центрів у напівпровіднику p -типу $Cd_{1-x}Zn_xTe$ задовільно узгоджується із експериментальними даними, отриманими із вимірювань електричного опору [167]. Однак слід відмітити, що розмір області пасивації домішково-дефектних центрів у монокристалі залежить від

способу введення водню в кристал, його концентрації N_H і відношення $\frac{N_H}{N_a}$ [212] (N_a – концентрація дефектів акцепторного виду). При вирощуванні монокристалів у атмосфері водню можна вважати, що водень в цьому процесі вводиться в об'єм кристалу, що підтверджується зміною електричних властивостей різних частин вирощеного монокристалу.

На рис. 3.10 показано температурну залежність темного струму вихідного зразка прогрітого в H_2 на протязі 40 год., а пізніше протравленого в бром-метаноловому травнику.

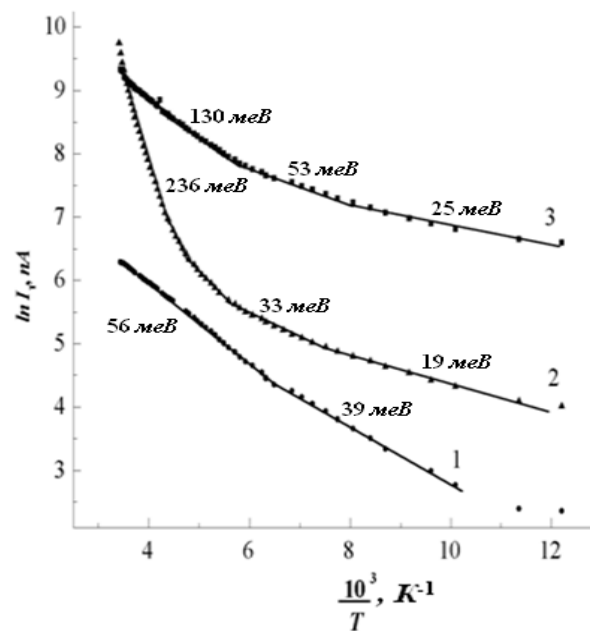


Рис. 3.10 Температурна залежність темного струму зразків $Cd_{0.9}Zn_{0.1}Te$:

- 1 – вихідний ($E_V + 56 \text{ meV}$ і 39 meV);
- 2 – прогрітий в H_2 при $400^\circ C$ протягом 40 год.
($E_V + 236 \text{ meV}$, 33 meV , 19 meV).
- 3 – протравлений зразок 2 ($E_V + 13 \text{ meV}$, 53 meV і 25 meV).

Як бачимо, в області низьких температурах у досить широкому інтервалі провідність зразка після обробки зросла за рахунок збільшення концентрації

електрично активних центрів, природа яких є невідомою. При температурі, вищій 200 K проявляється центр з енергією активації $E_V + 236\text{ meV}$ замість $E_V + 56\text{ meV}$, який мав місце у вихідному зразку. У протравленому зразку цей нахил зникає, а подальша приповерхнева область монокристалу на глибині $l > 12\text{ мкм}$ залишається з високою концентрацією електрично активних центрів. Отже, центр з енергією іонізації $E_V + 0.24\text{ eV}$ появляється в шарі зразка насиченого воднем.

Дослідження зразків з різною концентрацією дефектів показують, що ефект пасивації воднем, в першу чергу, дрібних центрів досягається і можна отримувати зразки з питомим опором $> 10^8\text{ Ом}\cdot\text{см}$ при 300 K . При цьому ефект пасивації визначається рядом умов. Основними із них є співвідношення між концентрацією дефектів в кристалі, концентрацією продефундованого водню, температурою і часом прогрівання.

На рис. 3.11. показано найбільш характерні температурні залежності електропровідності зразків p -типу провідності як необроблених (криві 1, 2), так і оброблених у атмосфері водню (криві 3, 4) протягом 20 хв. і 160 год. Концентрація дірок вихідного зразка при 300 K становить $\sim 2 \cdot 10^{12}\text{ см}^{-3}$.

На цьому рисунку (крива 3) наведена залежність $\sigma = f(T)$ після прогрівання даного зразка при $400\text{ }^\circ\text{C}$ протягом 160 год. Як видно з рисунка, його електропровідність зменшилася при 300 K майже на чотири порядки. При прогріванні даного типу зразків у атмосфері водню в зазначених умовах електропровідність може змінюватися від декількох разів до чотирьох порядків.

Аналогічні зміни електричних властивостей p -типу зразків з низьким питомим опором отримано в результаті дифузії водню в $\text{Cd}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{Te}$ із газового розряду (крива 4).

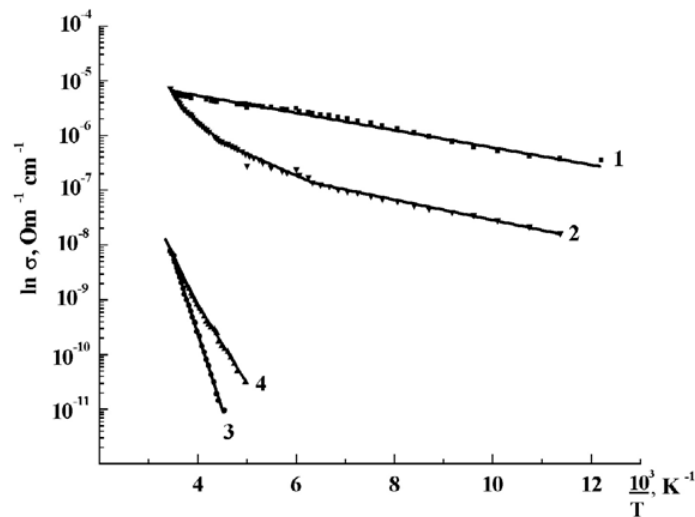


Рис. 3.11. Температурна залежність електропровідності $\text{Cd}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{Te}$

1, 2 – вихідні низькоомні зразки ($10^5 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ при 300 K);

3 – зразок 1 прогрітий у водні при 400°C протягом 160 год.;

4 – зразок 2 після дифузії водню в газовому розряді протягом 20 хвилин.

Однак, зовсім протилежна зміна електропровідності має місце у високоомних зразках після введення в них водню (рис. 3.12).

На рис. 3.12. наведено температурну залежність електропровідності $\sigma = f(T)$ для високоомних зразків, яка проявляється в цих кристалах, незалежно від того яким із методів (із газорозряду чи прогріванням в H_2) був введений у них водень.

Проведені дослідження показують, що вплив водню на електричні властивості $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ є різний. В зв'язку з цим досліджувані зразки можна поділити на дві групи – зразки з одним типом домішково-дефектних центрів із двома. До першої групи можна віднести зразки р-типу провідності з вихідним питомим опором в околі $10^4 - 10^6 \text{ Ом} \cdot \text{см}$, а до другої компенсовані напівізолюючі зразки з питомим опором порядку $10^8 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ при 300 K .

У зразках першої групи після введення в них водню має місце різке зростання питомого опору. На температурних залежностях питомої електропровідності цих зразків істотно зменшується електропровідність,

обумовлена в непрогрітих зразках участю дрібних акцепторних центрів з енергією активації близькою до 0.05 eV . Натомість появляються більш глибокі рівні з енергією залягання в різних зразках величиною 0.28 eV , 0.39 eV і 0.55 eV від вершини валентної зони.

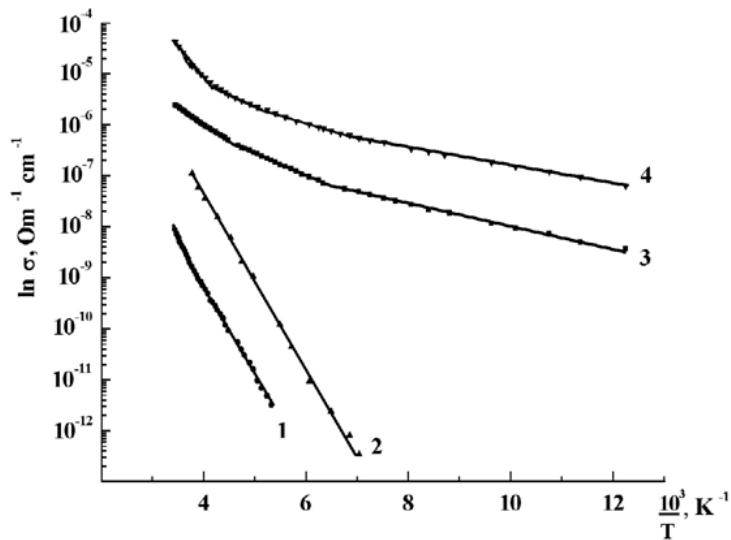


Рис. 3.12. Температурна залежність електропровідності $\text{Cd}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{Te}$:

- 1, 2 – вихідні високоомні зразки ($\sim 10^8 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ при 300 K);
- 3 – зразок 1 прогрітий у водні при $400 \text{ }^\circ\text{C}$ протягом 160 год.;
- 4 – зразок 2 після дифузії водню в газовому розряді протягом 20 хвилин.

При прогріванні цього типу зразків при $400 \text{ }^\circ\text{C}$ у вакуумі збільшення опору не спостерігається. А тому, можна стверджувати, що в зразках $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$, прогрітих у водні при тих же умовах, зміна питомого опору у бік його зростання обумовлена, в першу чергу, пасивацією дрібних електронно-активних центрів, які беруть участь у провідності.

Пасивацію акцепторних, а також донорних центрів найбільш вивчено в Ge , Si , CaAs і InP . Її інтерпретація проводиться на основі двох моделей – насичення воднем обірваних зв'язків і утворенням за участю водню складних нейтральних комплексів [136, 204 – 205]. При цьому водень, захоплюючи

дірку, на основі кулонівської взаємодії з іонізованим акцептором утворює нейтральний комплекс, що можна представити у вигляді

$$A^- + H^0 + h = Z^0$$

де A^- , H^0 , h , Z^0 – відповідно концентрації іонізованих акцепторів, нейтральних атомів водню, дірок і нейтральних комплексів. Ступінь пасивації залежить від концентрації акцепторних центрів, дифундованого атомарного водню, а також; від температури. Такі комплекси в рівноважних умовах можуть існувати тільки при температурі, вищій за температуру іонізації акцепторів.

Більш складним є вплив водню на електричні властивості напівізолюючих кристалів $Cd_{1-x}Zn_xTe$. В таких зразках питомий опір переважно зменшується. Як відомо, напівізолюючі кристали з питомим опором порядку $10^8 \text{ Ом}\cdot\text{см}$ є, як правило, компенсованими і мають два типи домішок, які уже при низьких температурах є іонізованими. Отже, в цьому випадку в утворенні комплексу можуть брати участь іонізовані акцептори або донори і водень. При цьому мав би утворюватися з участю водню електрично неактивний комплекс і домішковий центр (донор або акцептор), який при низьких температурах може брати участь в електропровідності, як самостійна домішка.

Серед багатьох досліджень впливу водню на електричні властивості зразків $Cd_{1-x}Zn_xTe$ були і такі, які після введення в них водню змінювався їх тип провідності з діркового на електронний. В такому випадку електропровідність напівізолюючих зразків $Cd_{1-x}Zn_xTe$ буде зростати, що в більшості випадків підтверджується експериментально (рис. 3.12.) [183].

Таким чином, із приведених експериментальних даних можна зробити висновок, що в кристалах $Cd_{1-x}Zn_xTe$ явище пасивації атомарним воднем

набагато сильніше проявляється в зразках з одним типом дефектів і домішок акцепторного типу.

3.6. Вплив обробки монокристалів CdTe, Cd_{1-x}Zn_xTe в атмосфері водню на спектри фотолюмінесценції

Метод низькотемпературної люмінесценції є потужним інструментом для дослідження домішкови-дефектної структури, зокрема, оцінки структурної досконалості та однорідності напівпровідникових матеріалів. Особливо зручним є застосування люмінесцентних вимірювань для виявлення дрібних локальних рівнів у забороненій зоні Cd_{1-x}Zn_xTe. Спектри фотолюмінесценції досліджувалися на свіжих монокристалічних сколах кристалів орієнтації (110).

Для збудження фотолюмінесценції використовувався He-Ne лазер (довжиною хвилі $\lambda = 632,8$ нм, з потужністю 60 мВт). Низькотемпературні дослідження проводились в оптичному гелієвому кріостаті системи УТРЕКС з електронним блоком регулювання і стабілізації температури К.41, який дозволяє проводити виміри в діапазоні температур 5 K – 300 K з точністю стабілізації температури $\sim 0,5$ K. Вимірювання зразків аналізувалося за допомогою монохроматора МДР-23 та охолоджуваного фотопомножувача ФЭУ-62. Енергетична роздільна здатність його є не більша 0.5 meV.

Нижче приведемо порівняльну характеристику спектрів ФЛ монокристалів, які були вирощені методом сублімації як у вакуумі, так і атмосфері водню [174]. Зокрема, розглянемо спектр ФЛ монокристалів Cd_{0,8}Zn_{0,2}Te ($E_g = 1,770$ eV), які вирощені методом сублімації у вакуумі (рис. 3.13). Для цих монокристалів типовою є смуга фотолюмінесценції у спектральній області 1,35 eV – 1,65 eV. Ця смуга може в CdTe майже повністю зникати у випадку більш глибокого очищення вихідних матеріалів Cd і Te

(номінальної чистоти 6N – марка “Екстра”). Також чітко проявляється Y -смуга, поведінка якої відповідає випадку екситонів, захоплених на протяжні дефекти, зокрема дислокації [206]. Із збільшенням складу x спектральні смуги ФЛ зміщуються в область більших енергій.

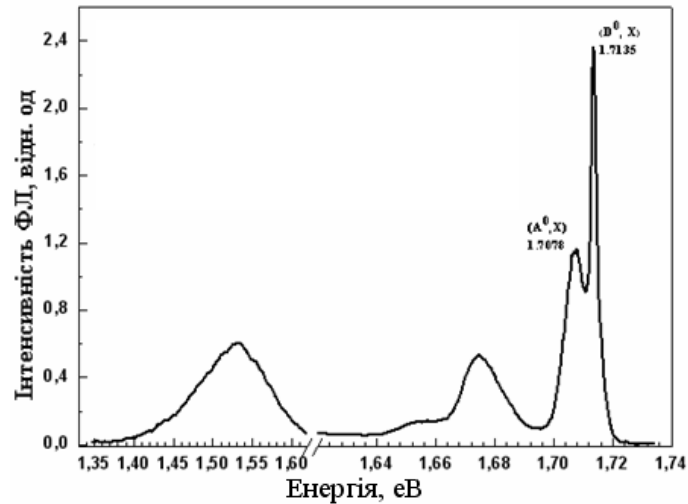


Рис. 3.13. Спектр фотолюмінісценції при температурі 5 K монокристалу $\text{Cd}_{0,80}\text{Zn}_{0,20}\text{Te}$ вирощеного у вакуумі

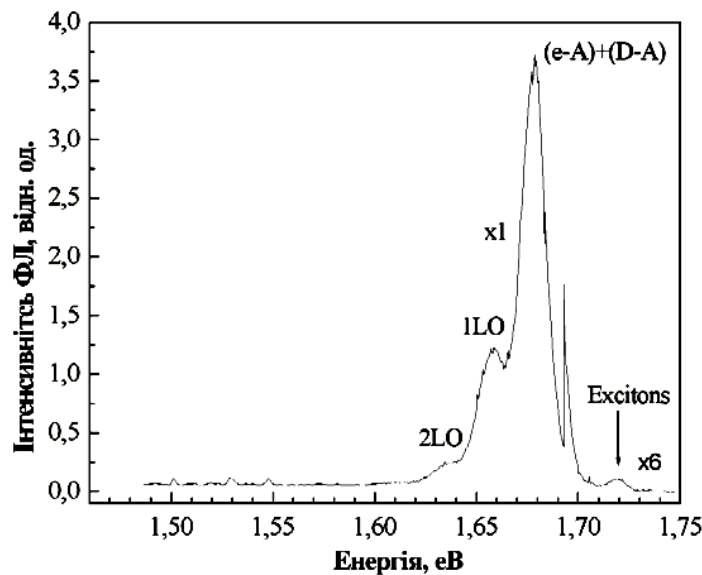


Рис. 3.14. Спектр фотолюмінісценції при температурі 5 K монокристалу $\text{Cd}_{0,85}\text{Zn}_{0,15}\text{Te}$ ($E_g = 1,735 \text{ eV}$), які вирощені в атмосфері водню з шихти, яка синтезована також у атмосфері водню

У монокристалах $\text{Cd}_{0,85}\text{Zn}_{0,15}\text{Te}$ ($E_g = 1,735 \text{ eV}$), які вирощені в атмосфері водню з шихти, яка синтезована також у атмосфері водню (рис. 3,14), видно,

що більшість смуг фотолюмінесценції в даному випадку не спостерігаємо. Практично відсутня смуга ФЛ в області $1,40-1,60 \text{ eV}$, а в основному проявляється суміщений дублет $(e-A)+(D-A)$ з $h\nu_{max} = 1,677 \text{ eV}$.

У монокристалі CdTe дублетні лінії $1,548 \text{ eV}$ ($e-A^0$) і $1,541 \text{ eV}$ ($D-A$) пов'язані з комплексом $(V_{Cd}^{--} - 2D^+)^0$. Донором у цьому випадку виступають неконтрольовані домішки [109,199], які є у вихідних матеріалах. Таким чином, згідно вище представлених результатів, найменший спектр дефектів проявляється в кристалах $Cd_{1-x}Zn_xTe$, які вирощені в атмосфері водню з шихти, яка синтезована також у атмосфері водню. Кристали, вирощені у водні, мають достатню кількість A -центрів, які утворюються на основі вакансії Cd. Це, очевидно, обумовлено тим, що водень із кожною компонентою може утворювати сполуки, такі як TeH_2 , CdH_2 і ZnH_2 , що може призвести до порушення стехіометрії [181].

На рис. 3.15 зображено типові спектри низькотемпературної (4,2 К) фотолюмінесценції $Cd_{0.1}Zn_{0.9}Te$ з номінальним вмістом Zn 10 % для зразків взятих для різних частин одного зливку.

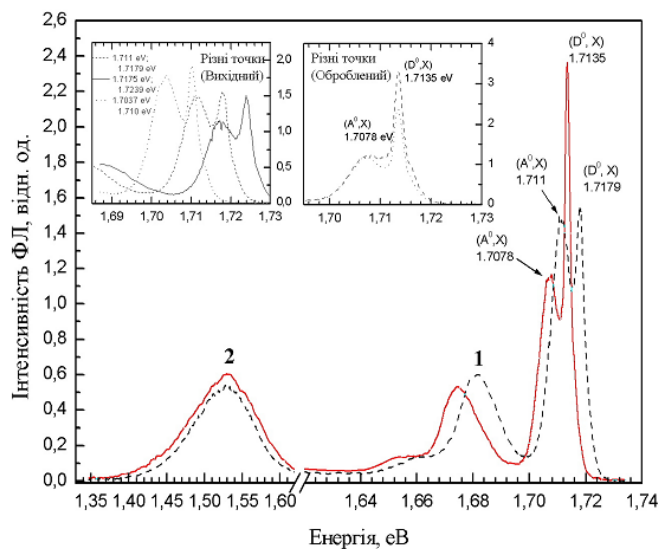


Рис 3.15. Спектр фотолюмінесценції при 4.2 К монокристалу $Cd_{0.9}Zn_{0.1}Te$, вирощеного методом сублімації

1 – вихідний; 2 – прогрітий в атмосфері водні при температурі $300 \text{ }^\circ\text{C}$ 60 год.

Як видно з рис. 3.15 спектр ФЛ складається з чотирьох основних смуг. Домінуючими є лінії (D, X) і (e, A^0) , які являють собою піки випромінювальної рекомбінації екситонів, зв'язаних на нейтральному донорі і акцепторі відповідно. Домінування саме екситонної люмінесценції є доказом досить високого ступеня структурної досконалості отриманих монокристалів, оскільки велика її інтенсивність свідчить про низьку концентрацію структурних дефектів, які могли б виступати у ролі конкуруючих каналів рекомбінації.

Інтегральна інтенсивність смуги (A^0, X) є вищою за інтенсивність смуги (D^0, X) . Це свідчить про те, що отримані монокристали володіють р-типом провідності, що підтверджується вимірюванням ефекту Холла [207].

Смугу люмінесценції у районі 1,68 еВ (рис. 3.15) більшість дослідників, наприклад [206], розглядають як результат випромінювальної рекомбінації донорно-акцепторних пар (ДАП).

Очевидно, вона є результатом накладання донорно-акцепторної лінії та лінії випромінювального переходу “акцептор-зона провідності” (e, A^0) . Смуга $\sim 1,66$ еВ є фононним повторенням попередньої смуги, оскільки енергетична відстань між ними є 21 меВ, яка є енергією повздовжнього оптичного фонона у CdTe.

Широка смуга в районі 1,5 еВ (рис. 3.15) пов'язана з А-центрами, які являють собою утворення типу (V_{Cd}, D) [207]. Її відносна інтенсивність є меншою, ніж у кристалів CdTe, вирощених тим же способом [208]. Це пояснюється тим, що частина вакансій кадмію у твердому розчині $Cd_{1-x}Zn_xTe$ заміщується атомами цинку, а тому їх концентрація є нижчою.

Після термообробки в атмосфері водню (рис 3.15 крива 2.) інтенсивність смуги, зв'язаної із А-центром дещо зростає. Це можна пояснити ростом концентрації донорно-акцепторних пар. Вона, очевидно, є результатом дифузії водню у приповерхній шар кристалу.

Після відпалу зразків спектр випромінювання екситонів зазнав перебудову, відбувся ріст інтенсивності ФЛ екситонів зв'язаних на нейтральних акцепторах і зменшення інтенсивності ФЛ екситонів, зв'язаних на донорах (рис. 3.15). При цьому ширина спектру після відпалу дещо зросла. Максимум випромінювання смуги (A^0X) змістився на 14 meV , а максимум (D^0X) на 13 meV в сторону довгих хвиль. Відбулось також зміщення смуги крайової ФЛ на $\sim 22\text{ meV}$.

На рис 3.16. показано спектр випромінювання ФЛ зразка $\text{Cd}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{Te}$, взятого із того ж зливка необробленого (крива 1) і прогрітого в атмосфері водню при $400\text{ }^\circ\text{C}$ (крива 2).

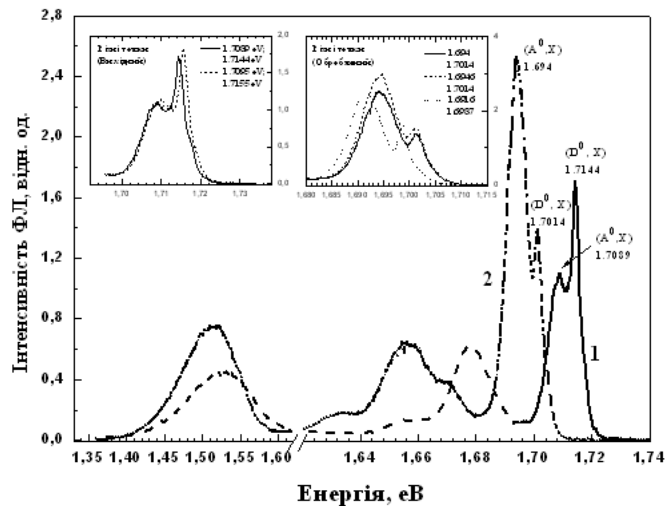


Рис 3.16. Спектр фотолюмінесценції монокристалу $\text{Cd}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{Te}$, вирощеного методом сублімації

1 – вихідний; 2 – прогрітий у атмосфері водню при температурі $400\text{ }^\circ\text{C}$
60 год.

Як і для попереднього спектру ФЛ (рис. 3.15) у спектрі ФЛ монокристалу $\text{Cd}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{Te}$ прогрітого у атмосфері водню при температурі $400\text{ }^\circ\text{C}$ на рис 3.16. (крива 2.) також має місце зсув спектру випромінювання ліній (D^0X) і (A^0X) в довгохвильову область на 4 meV . В цьому зразку після відпалу інтенсивність ліній (A^0X) зросла, тоді як інтенсивність ліній і

$(D^0 X)$ зменшилась. Це пов'язано з ефектом пасивації атомарним електрично-активних центрів виду дефектів стиску, механізмом якої є електростатично-деформаційна взаємодія акцептора з атомарним воднем [211].

На вставках приведено спектри ФЛ вихідного (смуга 1, рис. 3.16) і прогрітого у атмосфері водню при 400 °С (смуга 2, рис. 3.16) зразках $Cd_{0.9}Zn_{0.1}Te$, які освітлюються лазерним збуджуючим опроміненням у різних точках поверхні зразка.

Аналіз спектрів ФЛ представлений на вставках (рис. 3.16) показує, що до обробки зразків у атмосфері водню при 400 °С спектр ФЛ при збудженні лазерним опроміненням у різних точках поверхні зразка є більш ідентичним, ніж після відпалу. Такий характер спектра ФЛ можна пов'язати із зміною стехіометричного складу твердого розчину $Cd_{1-x}Zn_xTe$, що приводить до флуктуації ширини забороненої зони та енергетичного положення домішкових рівнів і комплексів.

На рис. 3.17 наведено спектральні залежності ФЛ зразків $CdTe:Cl$ ($N_{Cl} = 10^{19} \text{ см}^{-3}$), виміряні при 5 К: вихідного (крива 1), протравленого (крива 2) у 2 %-ному бром-метаноловому травнику протягом 30 с при 20 °С, оброблений у газовому розряді водню при тиску 0.25 мм. рт. ст. протягом 1 год. при 300 К після травлення (крива 3).

У спектрах екситонної ФЛ усіх кристалів $CdTe:Cl$ (рис. 3.17), проявляються смуги з максимумами при 1.593 ($D^0 X$); 1.593 (G) та 1.593 (W), причому у протравлених зразках вони є дуже розмитими. Згідно з літературними даними [140], перша з цих ліній є наслідком випромінювальної рекомбінації екситонів, зв'язаних на мілких нейтральних донірах ($D^0 X$). Роль останніх відіграють атоми заміщення Cl_{Te} . Смуги G і W зумовлені рекомбінацією екситонів, зв'язаних на комплексах акцепторного типу $A_1, A_2 - (V_{Cd}^{-2} + 2Cl_{Te}^+)^0$ і $(V_{Cd}^{-2} + Cl_{Te}^+)^-$ відповідно.

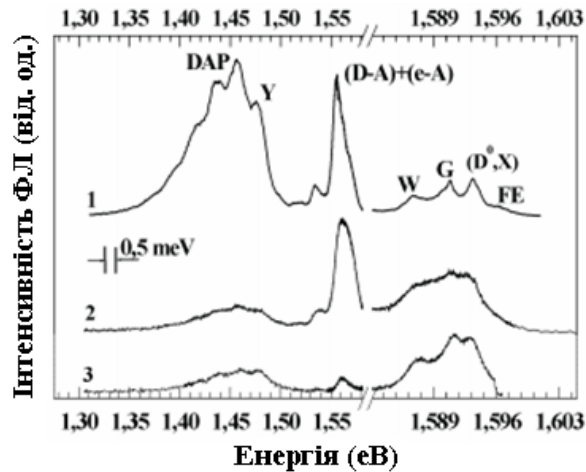


Рис. 3.17 Спектри ФЛ CdTe:Cl при 5 К:

1 – вихідний, 2 – протравлений, 3 – гідрогенізований після травлення.

У спектрах ФЛ вихідного (смуга 1, рис. 3.17) і протравленого у 2 %-ному бром-метаноловому травнику протягом 30 с при 20 °С з наступною гідрогенізацією зразків (смуга 3, рис. 3.17) спостерігається також і слабка лінія випромінювання вільних екситонів (*FE*).

У діапазоні 1.50 eV – 1.57 eV у спектрах ФЛ нелегованого CdTe проявляється серія ліній крайової люмінесценції, яка складається з основної лінії та її фононних повторень (рис.3.17). Вона спричинена двома видами переходів: високоенергетична складова ($e - A_1$) відповідає переходам електронів із зони провідності на мілкі акцепторні центри, а низькоенергетична – переходам у донорно-акцепторних парах ($D - A_1$). Донорами в ($D - A_1$) є Cl_{Te} , а акцепторами – комплекси $(V_{Cd}^{-2} + Cl_{Te})^-$ [140]. Для досліджуваних зразків з високою концентрацією легуючої домішки (*Cl*) ці складові майже зливаються в одну смугу випромінювання. Основною відмінністю крайової люмінесценції гідрогенізованих зразків є її низька відносна інтенсивність, що свідчить про зменшення концентрації акцепторних центрів.

Смуга люмінесценції в околі енергії 1.45 eV, є наслідком накладання двох складових: випромінювання донорно-акцепторних пар (донор – Cl_{Te} ,

акцептор – A -центр ($V_{Cd}^{-2} + Cl_{Te}^{-}$) та Y -лінії і їхніх фононних повторень. Y -смуга з безфононним переходом приблизно при 1.477 eВ спричинена випромінювальною рекомбінацією екситонів, захоплених полем протяжних дефектів. Її відносна інтенсивність є дещо вищою у гідрогенізованих зразках. Проте, як видно з рис. 3.17, інтегральна інтенсивність смуги 1.45 eВ у протравлених (крива 2) і гідрогенізованих (крива 3) є значно нижчою, ніж у вихідному кристалі CdTe:Cl (крива 1).

Розклад смуг крайової ФЛ на суму гауссових функцій за відомою формулою [212] дає змогу встановити положення максимумів ліній ($e - A^0$) та ($D - A$). Для гідрогенізованого зразка отримано $E_{e-A^0}^H = 1.566 \text{ eV}$ і $E_{D-A}^H = 1.556 \text{ eV}$ відповідно, що збігається із значеннями максимумів для вихідного (свіжосколеного по площині (110)), тоді як для протравленого отримано $E_{e-A^0} = 1.569 \text{ eV}$, $E_{D-A} = 1.559 \text{ eV}$. Такий зсув очевидно пов'язаний як з підсиленням складової кулонівської взаємодії між донорами і акцепторами за рахунок збільшення концентрації акцепторних центрів і зменшення відстані між ними, так і деформаційної складової взаємодії між донорами та акцепторами [211].

Про збільшення концентрації акцепторних центрів A_1 у приповерхневій області CdTe у результаті травлення в бром-метаноловому травнику свідчить зростання інтенсивності смуги ($e - A_1$) (короткохвильове крило крайової ФЛ, див. рис. 3.17, крива 2). Вказані зміни стають зрозумілими, якщо врахувати, що травлення в бром-метаноловому травнику приводить до збіднення приповерхневої області CdTe атомами Cd, тобто до зростання вакансій кадмію [213], які або самі відіграють роль акцепторів, або є складовими компонентами акцепторних комплексів.

Покращення якості поверхневого шару зразків після їхньої обробки в атмосфері водню підтверджується також і наявністю в екситонній області

ФЛ гідрогенізованих зразків лінії випромінювання вільних екситонів (*FE*) і більшою чіткістю смуг зв'язаних екситонів.

Таким чином, із експериментальних досліджень низькотемпературної ФЛ монокристалів CdTe:Cl ($N_{Cl} = 10^{19} \text{ см}^{-3}$), протравлених у бром-метаноловому травнику з наступною гідрогенізацією, можна зробити такі висновки:

- а) травлення CdTe:Cl в бром-метаноловому травнику супроводжується збагаченням поверхні зразків акцепторами, якими, найімовірніше, є вакансії Cd;
- б) обробка у газовому розряді водню протравлених зразків пасивує частину електрично активних центрів, що проявляється у спектрі крайової ФЛ, фотопровідності.

3.7. Нестационарна фотопровідність монокристалів $\text{Cd}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{Te}$

З метою визначення параметрів дефектів, що беруть участь у процесі захоплення і рекомбінації вільних носіїв заряду у вирощеному нами твердому розчині $\text{Cd}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{Te}$, було проведено дослідження кінетики фотопровідності отриманого матеріалу. Вимірювання проводилося у широкому інтервалі температур приблизно від 10 K до 320 K.

При дослідженні кінетики фотопровідності використовувався гелієвий кріостат замкнутого циклу марки CSW-202 виробництва фірми APD Cryogenic inc. Температура задавалася електронним терморегулятором Lake Shore 330 з точністю ± 0.1 °C. Джерелом світла служив імпульсний світлодіод з довжиною хвилі $\lambda_{max} = 700 \text{ нм}$ і часами наростання та спаду імпульсу $\tau_r = t_f = 300 \text{ нс}$, що заживлювався з допомогою прямокутного генератора імпульсів EMG-1153. Криві нестационарної фотопровідності вимірювалися за допомогою цифрового осцилоскопа Tektronix TDS 3012 B, який мав вихід на персональний комп'ютер.

Час життя нерівноважних носіїв заряду оцінювався з кривих нестационарної фотопровідності. Типова для досліджуваних кристалів крива релаксації фотопровідності подана на рис. 3.18. а, яка розбивалася на дві ділянки: зростаючу і спадну, починаючи із моменту, коли вимикався збуджуючий світловий імпульс.

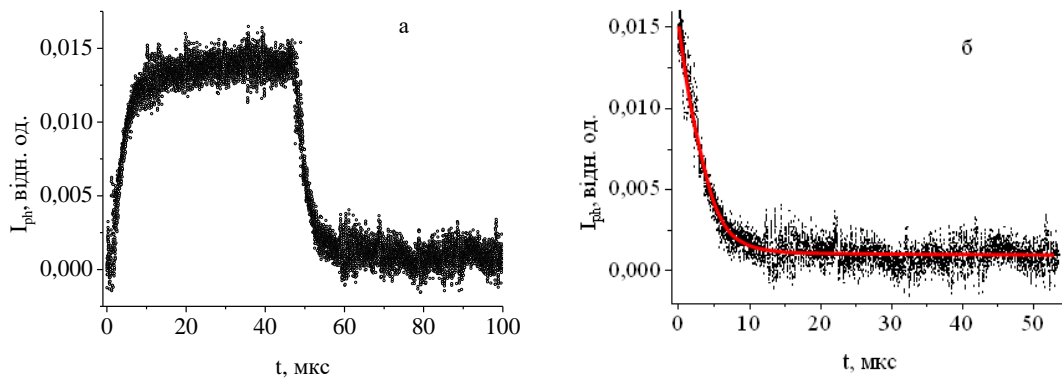


Рис. 3.18. Крива наростання і спадання фотопровідності зразка $Cd_{0,9}Zn_{0,1}Te$ при $T=300$ К (а) і апроксимація її спадної частини експоненційною спадною функцією (б).

Спадна ділянка (рис. 3.18. б) відповідала загасанню нерівноважної провідності і на якій проводився аналіз кінетики загасання фотопровідності. Крива спаду фотопровідності описується наступним поліномом

$$I_{\phi}(t) = I_0 + \sum_{k=1}^N I_k e^{-\frac{t}{\tau_k}},$$

де I_k – вагові коефіцієнти, які визначають внесок від короткочасових до довгохвильових складових у сигнал фотопровідності. Математичне моделювання експериментальних результатів здійснювалось за допомогою програмного пакету в середовищі Mathematica 5.1 (рис. 3.18 б). Результати моделювання показали, що найкраще узгодження із експериментальними даними дає представлення кривих спаду фотопровідності як суми двох експонент з різними часами релаксації у вигляді

$$I_{\phi}(t) = I_0 + I_1 e^{-\frac{t}{\tau_1}} + I_2 e^{-\frac{t}{\tau_2}},$$

де τ_1 , τ_2 – часи релаксації, Похибка математичного моделювання не перевищувала 2 % від усіх варіативних змінних.

У більшості випадків при кімнатній температурі спадна частина фотоструму релаксації достатньо добре апроксимувалася експоненціальним законом. Це означає, що рекомбінація є лінійною. Часи життя носіїв заряду визначалися по нахилу прямих залежності $\ln(\sigma_0/\sigma) = t/\tau$ і для $\text{Cd}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{Te}$ вони лежали в діапазоні $\tau = 2 \text{ мкс} - 4 \text{ мкс}$.

У роботі [214] досліджено релаксацію фотопровідності у твердому розчині $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ за допомогою безконтактного методу мікрохвиль. Її спад описувався експоненціальним законом, постійна часу якого являла собою час життя нерівноважних електронів. Температурний хід часів життя спадної ділянки фотопровідності є подібним до отриманих нами залежностей. Вони різко зменшувались від 30 мкс до 3 мкс – 4 мкс в діапазоні 110 K – 160 K і залишався незмінним при подальшому рості температури до 300 K.

Висновки до розділу

1. Експериментально показано, що найменше число дефектів проявляється в монокристалах $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$, які вирощені в атмосфері водню з шихти, яка синтезована також у атмосфері водню.
2. Експериментально встановлено, що після технологічної обробки низькоомних зразків $\text{Cd}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{Te}$ ($< 10^5 \text{ Ом} \cdot \text{см}$; 300 K) у атмосфері водню (прогрівання зразків у атмосфері водні при 400 °C протягом 160 год або обробка їх у газовому розряді атомарного водню протягом 20 хвилин) їх електричний опір зростає на три порядки, в той час як при прогрівнні у вакуумі збільшення електричного опору не спостерігається. Це зумовлено

- пасивацією електрично-активних центрів з енергією активації ~ 0.05 eВ – 0.2 eВ.
3. Виявлено, що після технологічної обробки високоомних зразків $\text{Cd}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{Te}$ ($\sim 10^8$ Ом·см; 300 K) у атмосфері водню (прогрівання зразків у атмосфері водні при 400 °С протягом 160 год або обробка їх у газовому розряді атомарного водню протягом 20 хвилин) їх електричний опір зменшується на три порядки. Це пояснюється тим, що напівізолюючі кристали з питомим опором порядку 10^8 Ом·см є компенсованими і додаткове введення домішок водню приводить до збільшення концентрації вільних носіїв заряду за умови, що енергетичний рівень Фермі знаходиться нижче за енергетичний рівень домішок водню.
 4. Експериментально встановлено, що після прогрівання монокристалу $\text{Cd}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{Te}$ у атмосфері водню при температурі 400 °С 60 год. максимум випромінювання смуги (A^0X) фотолюмінесценції змістився на 14 meV, смуги (D^0X) – на 13 meV та крайової смуги фотолюмінесценції – на 22 meV в довгохвильову область. Таке енергетичне зміщення максимумів фотолюмінесценції пов'язане з електростатично-деформаційною взаємодією акцептора з атомарним воднем.
 5. Встановлено, що після прогрівання монокристалічних зразків $\text{Cd}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{Te}$ в атмосфері водню при температурі 300 °С протягом 60 год.) інтенсивність ФЛ екситонів зв'язаних на нейтральних акцепторах (A^0X) зросла на ~ 30 %, тоді як інтенсивності ФЛ екситонів, зв'язаних на донорах зменшилась на ~ 15 %. Це пов'язано з ефектом пасивації атомарним електрично-активних центрів виду дефектів стиску, механізмом якої є електростатично-деформаційна взаємодія акцептора з атомарним воднем.
 6. Встановлено, що час життя нерівноважних електронів у монокристалічному зразку $\text{Cd}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{Te}$ знаходиться в діапазоні $\tau = 2$ мкс – 4 мкс.

РОЗДІЛ 4

ЕЛЕКТРОСТАТИЧНО-ДЕФОРМАЦІЙНИЙ МЕХАНІЗМ ПАСИВАЦІЇ ДОМІШКОВО-ДЕФЕКТНИХ СТАНІВ АТОМАРНИМ ВОДНЕМ У МОНОКРИСТАЛАХ CdTe, Cd_{1-x}Zn_xTe

4.1 Вступ

Напівпровідники CdTe, ZnTe та тверді розчини на їх основі (Cd_{1-x}Zn_xTe) представляють значний інтерес з технологічної точки зору, завдяки використанню їх в оптоелектроніці (матеріал як фоторефрактивний, так і для створення електрооптичних модуляторів, детекторів γ -променів і x -променів, робочі елементи для оптичних реєструючих середовищ на n - p - i - m наноструктурах [177]).

Наявність в таких монокристалах електрично-активних центрів (вакансії, міжвузлові атоми, акцепторні та донорні домішки), зумовлених термодинамічними особливостями їх вирощування, приводить до порушення симетрії хімічних зв'язків. Тобто, до формування в забороненій зоні напівпровідника домішкових енергетичних рівнів, положення та структура яких приводить до зменшення реєструючого детекторного заряду.

Не менш важливе є значення темного струму, яке визначається концентрацією електрично-активних центрів (ЕАЦ), оскільки темновий струм є основним джерелом електронного шуму і відповідає за зниження роздільної енергетичної здатності. У темновий струм дає вклад як об'ємний, так і поверхневий струм витікання. Одним із методів зниження рівня дефектності і покращення оптичних, електричних властивостей зразків CdTe (Cd_{1-x}Zn_xTe) зменшення об'ємного струму витікання та покращення ефекту запису зображень на оптично-реєструючих напівпровідникових наноструктурах виду n - p - i - m є воднева пасивація (ЕАЦ) у напівпровідникових матеріалах CdTe (Cd_{1-x}Zn_xTe), які є робочими елементами в оптично реєструючих напівпровідникових приладах. Така

пасивація технологічно здійснювалась в результаті імплантації водню або обробки кристалу у газовому розряді атмосфери водню [167].

Для вибору оптимальних технологічних умов пасивації електричних центрів атомарним воднем у CdTe ($\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$) необхідно знати їх механізми та вплив на роздільну здатність оптичного запису зображення. Цим питанням присвячений цей розділ, тобто дослідженню механізмів пасивації ЕАЦ атомарним воднем у межах електростатично-деформаційної моделі та їх вплив на якість оптичного запису зображень, основні результати якого опубліковано в роботах [211, 215 - 218].

4.2. Електростатично-деформаційна модель пасивації

Існуючі моделі пасивації (метод хімічних реакцій та електростатичний) не охоплюють випадки, коли легуючі донорні або акцепторні домішки та атоми водню в кристалічній матриці створюють неоднорідну деформацію кристалічної ґратки. Крім електростатичної взаємодії між іонізованими атомами водню H^+ або нейтральним H^0 та акцепторами існує ще взаємодія через деформаційне поле. Особливо це має місце коли іонний (ковалентний) радіус легуючої домішки заміщення відрізняється від іонного радіуса атома матриці. Деформаційна складова механізму пасивації змінить умови відпалу напівпровідникового кристала. Теорія пружної взаємодії дефектів детально розглядалися в ряді робіт [219 – 221].

Енергія взаємодії $V^{(\alpha,\alpha')}(\vec{r})$ (α, α' характеризує тип домішок) визначається двома складовими: електростатичною $V_{el-st}^{(\alpha,\alpha')}(\vec{r})$ (в межах екранованого електростатичного потенціалу) та пружною $V_{def}^{(\alpha,\alpha')}(\vec{r})$ (в межах деформаційного потенціалу [222]):

$$V^{(\alpha\alpha')}(\vec{r}) = V_{el-st}^{(\alpha\alpha')}(\vec{r}) + V_{def}^{(\alpha\alpha')}(\vec{r}), \quad (4.1)$$

де

$$V_{el-st}^{(\alpha,\alpha')}(\vec{r}) = - \frac{Ze^2 \exp \left[- \frac{r}{\sqrt{\frac{k_b T \epsilon \epsilon_0}{e^2 (N_A + N_H)}}} \right]}{4\pi \epsilon \epsilon_0 r}. \quad (4.2)$$

де e – заряд електрона, T – температура кристалу, k_b – стала Больцмана, ϵ – відносна діелектрична проникність матеріалу CdTe, Cd_{1-x}Zn_xTe, N_A , N_H – концентрація акцепторів і атомів водню відповідно.

Енергія пружної взаємодії між акцепторною (α) та водневою (α') домішками з центрами в точках t, t' , які знаходяться на відстані $|R_{tt'}| \ll L$, визначається через різницю вільної енергії $F_{t\alpha t'\alpha'}$ кристала за наявності двох взаємодіючих дефектів в точках t, t' та складових вільних енергій $F_{t\alpha}$ і $F_{t'\alpha'}$ кристала з двома ізольованими дефектами [222]:

$$V_{t,t'}^{(\alpha,\alpha')}(\vec{r}) = F_{t\alpha t'\alpha'} - F_{t\alpha} - F_{t'\alpha'} \quad (4.3)$$

У гармонічному наближенні величини $F_{t\alpha t'\alpha'}$ або $F_{t\alpha}$ визначаються, як різниця вільних енергій $F - F_0$ кристала як з дефектами та і без них відповідно

$$F = F_0 - \sum_t \sum_s W_{sti} (c_t - c) (u_{si} - u_{si}^0) + \frac{1}{2} \sum_{ss'} V_{ss'ij} (u_{si} - u_{si}^0) (u_{s'j} - u_{s'j}^0), \quad (4.4)$$

де W_{sti} і $V_{ss'ij}$ не залежать від c_t . Розрахунок $F_{t\alpha t'\alpha'}$ і $F_{t\alpha}$ проведений для випадків, коли відмінні від нуля тільки два числа $c_{t\alpha}$ і $c_{t'\alpha'}$ або одне число $c_{t\alpha}$, при цьому нехтуємо малими членами $\sim 1/N$ в (4.4) $c=0$ і $u_{si}^0=0$. Коефіцієнт W, V не залежить від c_t і задовольняють умовам

$$\begin{aligned} W_{st} &= W(R_{st}) = -W(R_{ts}), \hat{V}_{ss'} = \hat{V}(R_{ss'}) = V(R_{s's}), \\ R_{ss'} &= R_s - R_{s'}, R_{st} = R_s - R_t \end{aligned} \quad (4.5)$$

Враховуючи умови рівноваги для зміщень, які відповідають стану рівноваги

$$f_{si} = -\frac{\partial F}{\partial u_{si}} = \sum_t W_{sti}(c_t - c) - \sum V_{ss'ij}(u_{s'j} - u_{s'j}^0) = 0 \quad (4.6)$$

можна виразити останній доданок у (4.6) через передостанній. В результаті складові $F_{t\alpha t'\alpha'}$ і $F_{t\alpha}$ вільної енергії набудуть вигляду

$$\begin{aligned} F_{t\alpha t'\alpha'} &= -\frac{1}{2} \sum_s (W_{st\alpha i} + W_{st\alpha' i}) u_{si}(t\alpha, t'\alpha') \\ F_{t\alpha} &= -\frac{1}{2} \sum_s W_{st\alpha i} u_{si}(t\alpha). \end{aligned} \quad (4.7)$$

Тут $u_s(t\alpha, t'\alpha')$ і $u_s(t\alpha)$ – зміщення s -того вузла, зумовлене обома дефектами $t\alpha$ і $t'\alpha'$ або одним $t\alpha$. Якщо знехтувати впливом дефектів на силові постійні $\hat{V}_{ss'}$, то $u_{si}(t\alpha, t'\alpha') = u_{si}(t\alpha) + u_{si}(t'\alpha')$ і зміщення виражаються через функцію Гріна ідеального кристалу

$$u_{si} = \sum_{s'} G_{ss'ij} W_{s'tj}, \quad (4.8)$$

де – $G_{ss'ij}$ функція Гріна для кристала без дефектів.

При цьому для енергії взаємодії пари дефектів (α , α') з врахуванням (4.1), (4.7) отримаємо вираз для $F_{t\alpha t'\alpha'}$

$$E_{t\alpha t'\alpha'} = E_{\alpha\alpha'}(R_{tt'}) = -\sum_{ss'} W_{st\alpha i} G_{ss'ij} W_{s't'\alpha'j}. \quad (4.9)$$

За допомогою фур'є-перетворень

$$\begin{aligned} V_{kij} A_{kj} &= W_{ki} (i=1, 2, 3) A_{ki} = V_{kij}^{-1} W_{kj}, \quad V_{kij} = \sum_{s'} V_{ss'ij} e^{ikR_{ss'}}, \\ W_{ki} &= -\sqrt{-1} \sum_t W_{sti} e^{ikR_{st}} = -\sqrt{-1} \sum_s W_{sti} e^{ikR_{st}}, \end{aligned} \quad (4.10)$$

$$G_{ij}(k) = V_{kij}^{-1}, \quad G_{ss'ij} = \frac{1}{N} \sum_k G_{ij}(k) e^{ikR_{ss'}}, \quad (4.11)$$

для сил і для функцій Гріна вираз енергії взаємодії $F_{t\alpha t'\alpha'}$ пари дефектів (α , α') (4.9) можна записати у вигляді суми по елементарній комірці оберненої ґратки

$$E_{t\alpha t'\alpha'} = \frac{1}{N} \sum_k W_{k\alpha i} V_{kij}^{-1} W_{-k\alpha'j} e^{ikR_{tt'}}. \quad (4.12)$$

На відстанях $r \gg a$ (a параметр ґратки) від дефекту зміщення u_{si} є плавною функцією від координати і різниця $u_{si} - u_{ti} = u_{i,j} R_{stj}$ а може бути виражена через тензор дисторсії $u_{i,j}$. Це дозволяє перейти до макроскопічної теорії у виразах (4.7) і (4.1). Оскільки, згідно (4.7) та

$$\sum_k W_{sti} R_{stj} = p_{ij} = \nu c_{ijlm} L_{lm}, \quad (4.13)$$

$\sum_s W_{stai} = 0$, а вираз $\sum_s W_{stai} R_{stj}$ зводиться до тензора силових диполів $p_{\alpha ij}$, то енергія взаємодії між дефектами, які знаходяться на відстанях ($r \gg a$) порівняно з їх характерними розмірами і радіусом міжатомної взаємодії буде описуватись співвідношенням

$$E_{\alpha\alpha'}(r) = -p_{\alpha ij} u_{\alpha'ij}(r), \quad r = R_{tt'}. \quad (4.14)$$

Тут $u_{\alpha'ij}$ – деформації, які створюються в точці t дефектом α' , центр якого знаходиться в точці t' , L_{lm} – тензор другого роду, ν – об'єм елементарної комірки, c_{ijlm} – тензор модулів пружності кристалу.

З іншого боку вираз для енергій взаємодії на великих відстанях ($r \gg a$) між дефектами можна отримати також із формули (4.12) з врахуванням зв'язку між W_{stai} і $p_{\alpha ij}$:

$$E_{\alpha\alpha'}(r) = -p_{\alpha il} \frac{\partial^2 G_{ij}(r)}{\partial x_l \partial x_m} p_{\alpha'im}. \quad (4.15)$$

У к-представленні вираз для енергії (4.15) матиме вигляд

$$E_{\alpha\alpha'}(r) = -\frac{1}{V} \sum_k p_{\alpha ij} C_{kij}^{-1}(n) n_l n_m p_{\alpha'im} e^{ikr}. \quad (4.16)$$

З врахуванням виразу для тензора другого рангу

$$p_{ij} = \nu c_{ijlm} L_{lm} \quad (4.17)$$

формула (4.16) дозволяє виразити енергію взаємодії через тензори \hat{L}_α , які характеризують залежність параметрів ґратки від концентрації дефектів α . Потрійний інтеграл (4.16) можна звести до інтеграла за кутом φ у площині, перпендикулярній $R_{ii'}$:

$$E_{\alpha\alpha'}(r) = \frac{v}{16\pi^2} p_{\alpha ij} \lim_{\substack{k \rightarrow 0 \\ n_r \rightarrow 0}} \int_0^{2\pi} d\varphi \frac{\partial^2}{\partial n_r^2} (\alpha_{k\alpha'i} n_j + \alpha_{k\alpha'j} n_i) \frac{1}{r^3} \quad (4.18)$$

Якщо включення однорідні і мають різку границю, то

$$E_{\alpha\alpha'}(r) = \frac{1}{N} p_{\alpha ij} \sum_k p_{\alpha il} C_{kij}^{-1}(n) n_l n_m p_{\alpha'jm} s_\alpha(k) s_{\alpha'}(-k) e^{ikt}, \quad (4.19)$$

де $s_\alpha(k)$ – компонента Фур'є функції форми включення.

Із (4.18) видно, що на великих відстанях r між дефектами енергія їх взаємодії зменшується як $\frac{1}{r^3}$ і сильно залежить від орієнтації вектора \vec{r} . Для пари дефектів кубічної симетрії в слабо анізотропних кристалах згідно (4.14) отримаємо вираз для енергії пружної взаємодії двох дефектів $E_{\alpha\alpha'}(r)$

$$E_{\alpha\alpha'}(r) \equiv V_{def}^{(\alpha, \alpha')}(\vec{r}) = -\frac{1}{24\pi} C_{44} \left(1 + 2 \frac{C_{12}}{C_{11}} \right) \xi \Delta V_A \Delta V_H \frac{1}{r^3} \left(3 - 5 \sum_{x=1}^3 n_{\vec{r}x}^4 \right), \quad (4.20)$$

де $\bar{n}_{\vec{r}} = \frac{\vec{r}}{r}$, $\xi = \frac{C_{11} - C_{12} - 2C_{44}}{C_{44}}$ – параметр пружної анізотропії кубічного

кристалу, e – заряд електрона, T – температура кристалу, k_b – стала Больцмана, C_{ij} ($i, j = 1-4$) – пружні сталі, ε – відносна діелектрична

проникність матеріалу CdTe, ΔV_A , ΔV_H – зміна об'єму кристалічної ґратки за наявності домішок акцепторів та атомарного водню відповідно. Останній вираз у формулі (4.18) визначає орієнтаційну залежності енергії взаємодії. Для кристалографічних напрямів [100], [110], [111] він приймає значення відповідно -2 , $\frac{1}{2}$, $\frac{4}{3}$, тобто при $\xi < 0$ однакові дефекти, розміщені вздовж осі [100] притягуються деформаційною взаємодією, а вздовж осі [110] або [111] – відштовхуються. Тому пружна взаємодія приводить до переважаючої орієнтації пар віддалених однакових точкових дефектів у кристалографічних напрямках виду [100]. Рівноважна відстань між акцептором і атомарним воднем визначалась з умови мінімуму енергії $V^{(\alpha\alpha')}(\vec{r})$ (1).

4.3. Розрахунок енергії взаємодії акцептора і атомарного водню в межах електростатично-деформаційної моделі

У напівпровідникових кристалах CdTe ($\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$):H, вирощених у атмосфері водню або витримані у газовому розряді атмосфери водню виникають електрично-нейтральні комплекси, однією з компонент яких виступає акцепторна вакансія V_{Cd}^- або V_{Cd}^{2-} , а в якості донора виступає гідроген. Зокрема, як показують розрахунки проведені в [132] методом *ab initio* в матеріалі *p*-типу водень знаходиться в позитивно зарядженому стані, нейтралізуючи дірки, а в матеріалі *n*-типу водень захоплює електрони, компенсує дію донорів. Тобто, гідроген утворює комплекси, які складаються з вакансії кадмію та гідрогену і з іншими акцепторними домішками, пасивуючи їх. Зниження рівня дефектності і покращення оптичних і електричних властивостей зразків CdTe ($\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$) в результаті відпалу в атмосфері водню або імплантації водню підтверджено експериментально в роботах [223 – 225].

Глибина залягання енергетичних рівнів комплексів може бути оцінена із співвідношення

$$E_{(V_{Cd}^- H^+)} = E_{V_{Cd}^-} - |V^{(\alpha\alpha')}(R_0)| \quad (4.21)$$

Другий доданок формули (1) $|V^{(\alpha\alpha')}(R_0)|$ описує зміщення енергетичних рівнів вакансій V_{Cd}^{2-} чи V_{Cd}^- , зумовлене наявністю зарядженого акцептора на рівноважній відстані R_0 від іонізованого водню з врахуванням їх деформаційної взаємодії, що підтверджується експериментальними даними дослідження спектрів фотолюмінесценції [174].

На рис. 4.1 а, б приведені числові розрахунки координатної залежності енергії взаємодії комплексу $(V_{Cd}^- - H^+)^0$ (позитивно заряджений гідроген та негативно заряджена вакансія V_{Cd}^- , $E_{(V_{Cd}^- H^+)}$ (4.21) при різних значеннях концентрації водню ($N_H = 10^{16} \text{ см}^{-3} - 10^{20} \text{ см}^{-3}$) та фіксованому значенні концентрації акцепторів ($N_A = 10^{17} \text{ см}^{-3}$) при $T = 300 \text{ K}$.

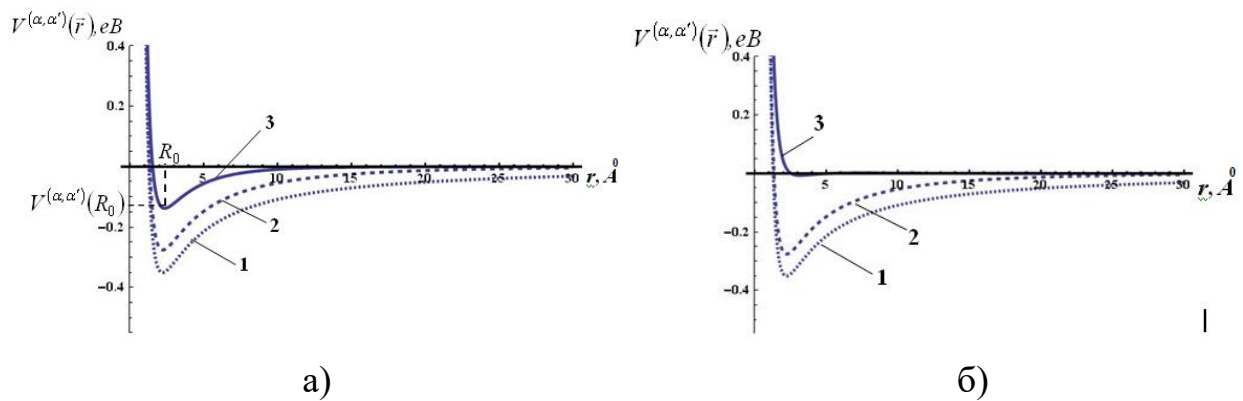


Рис. 4.1 Числові розрахунки координатної залежності енергії взаємодії комплексу $(V_{Cd}^- - H^+)^0$ при $T = 300 \text{ K}$ і $N_A = 10^{17} \text{ см}^{-3}$

а) 1 - $N_H = 10^{16} \text{ см}^{-3}$; 2 - $N_H = 10^{19} \text{ см}^{-3}$; 3 - $N_H = 10^{20} \text{ см}^{-3}$

б) 1 - $N_H = 10^{16} \text{ см}^{-3}$; 2 - $N_H = 10^{19} \text{ см}^{-3}$; 3 - $N_H = 5 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$

Рівноважна відстань R_0 між цими точковими дефектами, яка є функцією від концентрації водню (N_H), концентрації акцепторів (N_A) та параметра анізотропії ξ визначалась з умови мінімуму енергії, тобто $\left. \frac{dV(\vec{r})}{dr} \right|_{r=R_0} = 0$. Як

видно з рис. 4.1 а, б при малих відстанях між акцептором V_{Cd}^- та іоном водню H^+ ($0 < r \ll R_0$) переважає деформаційна складова сили відштовхування між цими дефектами, оскільки при $r \rightarrow 0$ ця складова значно швидше зростає ніж електростатична складова сили притягання. На відносно більших відстанях між вказаними точковими дефектами ($R_0 - \delta < r < L$, $\delta \geq 0$) суттєвіший внесок в результуючу силу дає електростатична складова сили притягання. На відстані $R_0(N_H, N_A, \xi)$ сумарна сила дорівнює нулю ($\vec{F}_{ривн.} = 0$) і ця відстань є положенням рівноваги точкових дефектів. Аналіз графіків приведених на рис. 4.1 а, б показує, що із збільшенням концентрації водню в діапазоні $10^{16} \text{ см}^{-3} \leq N_H \leq 5 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ енергія зв'язку $|V^{(\alpha\alpha')}(R_0)|$ зменшується від 353 меВ (рис. 4.1 а крива 3) до $k_B T$ (рис. 4.1 б. крива 3), тобто значно послаблюється пасиваційний ефект і

ступінь пасивації $P = \frac{|V^{(\alpha\alpha')}(R_0)| - k_B T}{|V^{(\alpha\alpha')}(R_0)|}$ прямує до нуля. Як видно з графіків

(рис. 1.а,б) рівноважна відстань R_0 між точковими дефектами (водень-акцептор) корелює з результатами роботи [132].

На рис. 4.2 наведений графік залежності енергії зв'язку комплексу $(V_{Cd}^- - H^+)^0$ від концентрації іонів водню (N_H) при $T = 300 \text{ К}$ та $N_A = 10^{17} \text{ см}^{-3}$.

Аналіз концентраційної залежності енергії зв'язку комплексу $|V^{(\alpha\alpha')}(R_0)| = f(N_H)$ показує, що в діапазоні концентрації атомарного водню

$10^{14} \text{ см}^{-3} \leq N_H \leq 10^{16} \text{ см}^{-3}$ енергія зв'язку комплексу практично не змінюється, а в інтервалі $10^{16} \text{ см}^{-3} \leq N_H \leq 10^{20} \text{ см}^{-3}$ з ростом N_H різко спадає.

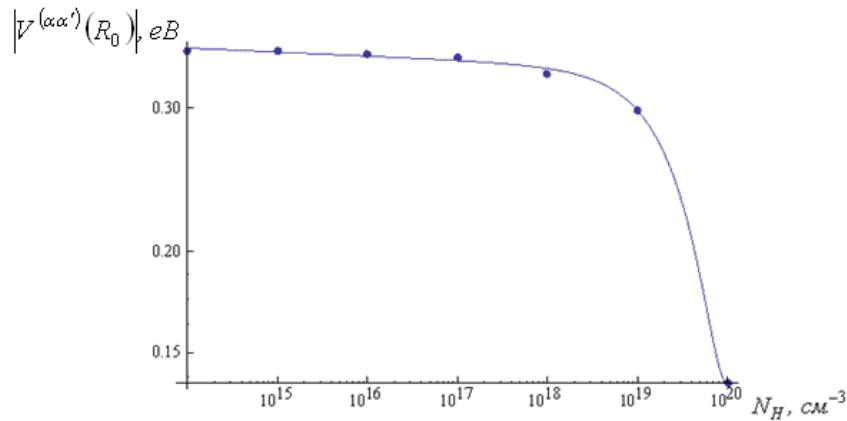


Рис. 4.2 Залежність енергії зв'язку комплексу $(V_{Cd}^- - H^+)^0$ від концентрації іонів водню N_H при $T = 300 \text{ K}$ та $N_A = 10^{17} \text{ см}^{-3}$

Залежність $|V(R_0)| = f(N_H)$ (рис. 4.2) можна апроксимувати наступним поліномом

$$|V(R_0)| = (0.41233 - 3.93405 \cdot 10^{-21} N_H + 1.99785 \cdot 10^{-41} N_H^2 - 0.0017525 \cdot \log(N_H))$$

Різкий спад енергії зв'язку $|V(R_0)|$ в інтервалі $10^{18} \text{ см}^{-3} \leq N_H \leq 10^{20} \text{ см}^{-3}$ пояснюється переважаючою дією деформаційної складової сили відштовхування.

4.4. Вплив ступеня пасивації воднем електричних центрів на роздільну здатність оптичного запису зображень на n-p-i-m наноструктурах

На сьогоднішній день в якості швидкодіючих оптичних реєструючих середовищ запропоновані середовища на MIS структурах з тонким

нанорозмірним шаром діелектрика талія (ТІ) товщиною 2 нм -5 нм, (М(ТІ)S- наноструктури) [177], де в якості напівпровідникового елемента беруть високоомний телурид кадмію (CdTe), $\rho = 10^7 \text{ Ом} \cdot \text{см} - 10^8 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ (рис. 4.3 а).

Одним із способів отримання високоомних монокристалів є вирощування або відпал їх в атмосфері водню (CdTe:H). Це у свою чергу приводить до пасивації електрично-активних центрів (вакансій, міжвузлових атомів), тобто до зменшення їхньої концентрації. Тоді при дії світла на робочий напівпровідниковий елемент (CdTe:H) збільшується в ньому концентрація вільних носіїв заряду, тобто збільшується на електродах реєструючий детекторний заряд Q_2 (рис. 4.3 б.) відносно заряду Q_1 , який виникає при дії світла в непасивованому напівпровідниковому елементі CdTe (рис. 4.3 а.).

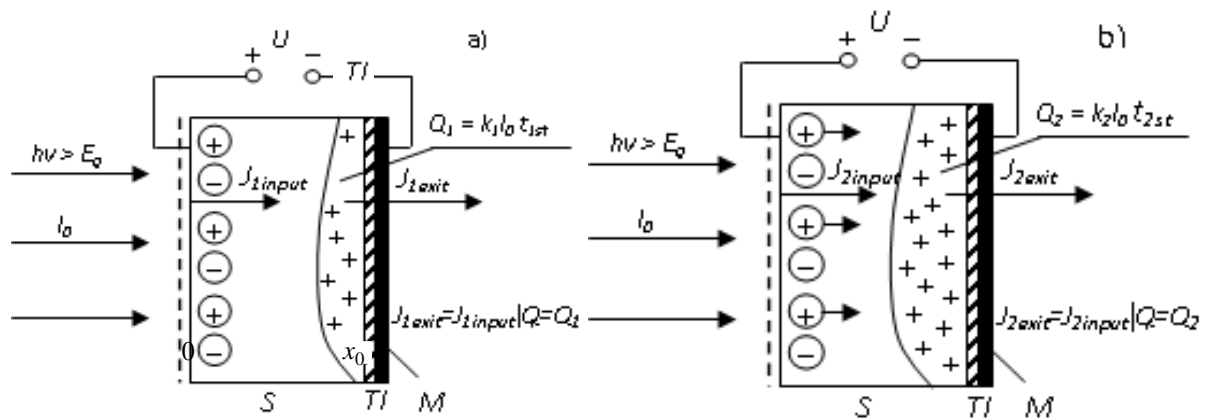


Рис.4.3 Схема оптичного запису інформації на напівпровідникових структурах метал-діелектрик-напівпровідник S (CdTe, Cd_{1-x}Zn_xTe) з нанометровим шаром діелектрика, ТІ – діелектрик талія, М - метал

а) – непасивований (CdTe, Cd_{1-x}Zn_xTe);

б) – пасивований (CdTe:H, Cd_{1-x}Zn_xTe:H).

Для створення оптично-реєструючих середовищ на напівпровідникових наноструктурах для запису і обробки зображень з високою роздільною здатністю необхідно, щоб профіль засвітки в ідеальному випадку описувався

східчастою функцією. Проте реальний профіль інтенсивності $I(x, y)$ світла поблизу заданої границі елемента являє собою немонотонну функцію [226], що зумовлено хвильовими властивостями світла.

Заряд Q , що зібраний на електродах при проходженні заряду $q(z)$, який створений в кристалі квантами поглинаючого зчитуючого світла визначається із виразу [227, 228]

$$Q = \frac{1}{L} \int_0^L q(z) dz, \quad (4.22)$$

де L – довжина монокристалу.

При освітленні структури зчитуючим світлом зі сторони від'ємного електроду заряд через монокристал переноситься електронами, при цьому його величина $q(z)$ буде зменшуватись з часом за законом

$$q(z, x) = e\beta k(\lambda)\tau SL \frac{I_0 e^{-\frac{x^2}{r_0^2} - kz}}{E_g} e^{-\frac{t}{\tau}}, \quad (4.23)$$

де β – квантовий вихід (число збуджених електронів на один поглинаючий фотон); $k(\lambda)$ – коефіцієнт поглинання; c – швидкість світла у вакуумі; I_0 – інтенсивність світла на поверхні кристалу ($z=0$); τ – час життя носіїв; r_0 – радіус освітленої області ($r_0 \approx 5$ мкм); S – площа монокристалу (площина XOY) на яку падає монохроматичне світло довжиною λ в напрямку осі OZ .

Підставивши формулу (4.23) у формулу (4.22) після інтегрування отримаємо

$$Q = \frac{eI_0}{E_g} \beta \tau S e^{-\frac{x^2}{r_0^2}} (e^{-kL} - 1) e^{-\frac{t}{\tau}}, \quad (4.24)$$

де

$$L = \frac{1}{k(\lambda)} \quad (4.25).$$

Час t і координата z носіїв заряду в кристалі зв'язані співвідношенням

$$dt = \frac{dz}{v_{dr.}(z)} = \frac{dz}{\mu E(z)}, \quad (4.26)$$

де $v_{dr.}$, μ – дрейфова швидкість і рухливість носіїв заряду відповідно; $E(z)$ – напруженість електричного поля.

Із виразів (4.22), (4.24), (4.26) отримаємо співвідношення для величини заряду, який зібрався на електродах структури, створеного під дією N квантів світла в площині $Z = 0$

$$\frac{Q}{e} = I_0 A e^{-\frac{x^2}{r_0^2}}, \quad (4.27)$$

$$\text{де } A = \frac{\beta\tau}{E_g} S(e^{-k(\lambda)L} - 1) e^{-\frac{1}{\mu\tau} \int_0^L E(z) dz}.$$

Роздільна здатність R_i оптично-реєструючих непасивуючих ($i = 1$) або пасивуючих ($i = 2$) робочих елементів у напівпровідникових наноструктурах описується формулою

$$R_i = \frac{\partial \left(\frac{Q}{e} \right)}{b \partial x} \Bigg|_{x=x_0}, \quad (9)$$

де $b = \frac{1}{I_0} \frac{\partial I}{\partial x}$ – відносний крайовий градієнт інтенсивності падаючого світла;

x_0 – значення координати x при якому $\frac{\partial^2 \left(\frac{Q}{e} \right)}{\partial x^2} = 0$, тобто при цій умові забезпечується максимальна різка якісна границя в розподілі зарядів.

Проведемо числову оцінку роздільної здатності оптично-реєструючого пристрою, в якому робочим елементом є напівпровідниковий матеріал р-типу ($\text{Cd}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{Te}$) для двох випадків: не обробленого в атмосфері водню напівпровідникового матеріалу р-типу ($i=1$) та обробленого ($i=2$). Для оцінки були використані наступні параметри: $E_g = 1.53 \text{ eV}$; $k = \sqrt{20} \cdot 10^4 \text{ м}^{-1}$ [159]; $\tau_1 = 10^{-7} \text{ с}$; $\mu_1 \tau_1 = 2.5 \cdot 10^{-10} \frac{\text{м}^2}{\text{В}}$ [140]; $E_1 = 10^4 \frac{\text{В}}{\text{м}}$ [177]; $I_{01} = 700 \frac{\text{Вт}}{\text{м}^2}$ [177]; $S = 3 \cdot 10^{-7} \text{ мм}^2$; $\mu_2 \tau_2 = 3.5 \cdot 10^{-10} \frac{\text{м}^2}{\text{В}}$; $E_2 = 0.8 \cdot 10^4 \frac{\text{В}}{\text{м}}$. Результати оцінок показали, що для необробленого напівпровідникового матеріалу в атмосфері водню роздільна здатність (число штрихів на один міліметр) становить $R_1 = 6682$, а для обробленого – $R_2 = 17423 \left(\frac{R_2}{R_1} = 2.6 \right)$. Таким чином, можна зчитати роздільно два записуючі сигнали з роздільною здатністю 150 нм і 57 нм відповідно.

Для розширення спектрального діапазону запису оптичної інформації на основі напівпровідникових наноструктур у якості робочого напівпровідникового елемента необхідно використовувати напівпровідниковий монокристалічний твердий розчин $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$, оскільки долею вмісту атомів цинку ($0 \leq x \leq 1$) можна змінювати ширину забороненої зони $E_g(x)$, яка в наближенні Вегарда описується формулою $E_g(x) = xE_g^{\text{ZnTe}} + (1-x)E_g^{\text{CdTe}}$ і тим самим змінювати спектральний діапазон довжин хвиль записуючої оптичної інформації в межах

$\lambda(x) = \frac{hc}{xE_g^{ZnTe} + (1-x)E_g^{CdTe}}$ (c – швидкість світла у вакуумі). Тоді зміна

довжини хвилі записуючої інформації зі зміною складу $x \left(\frac{d\lambda(x)}{dx} \right)$ виразиться

співвідношенням
$$\frac{d\lambda(x)}{dx} = \frac{hc(E_g^{CdTe} - E_g^{ZnTe})}{(xE_g^{ZnTe} + (1-x)E_g^{CdTe})^2}.$$

Висновки до розділу

В результаті проведених досліджень:

1. Запропоновано електростатично-деформаційну модель пасивації воднем електрично-активних центрів у напівпровідниках CdTe ($Cd_{1-x}Zn_xTe$), правомірність якої підтверджується експериментальними даними з фотолюмінесценції.
2. Встановлено, що коли концентрація атомарного водню N_H не перевищує концентрацію акцепторів N_A ($N_H \leq N_A$) спостерігається підсилення ефекту пасивації електрично-активних центрів, що приводить до збільшення питомого електричного опору на три порядки, тобто питомий електричний опір становить після пасивації воднем $\rho = 10^8 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ при $T = 300 \text{ K}$ [167], а у випадку $N_H \gg N_A$ – значне його послаблення.
3. Отримані результати можна використати в технології вирощування високоомних монокристалів CdTe ($Cd_{1-x}Zn_xTe$), як в якості матеріалів для створення електрооптичних модуляторів, оптичних реєструючих середовищ, сенсорів X - та γ - радіаційного випромінювання, підкладок для нанесення тонких плівок методом епітаксії для детекторних матриць інфрачервоного випромінювання, так і фоторефрактивних матеріалів.
4. На основі запропонованої моделі (рис. 4.2) та використання експериментальних результатів спектрального зміщення максимумів фотолюмінесценції можна оцінювати концентрацію атомарного водню або концентрацію акцепторів.

ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі досліджено вплив пасивації атомарним воднем ЕАЦ виду дефектів розтягу або стиску на структурні, електричні та фотолюмінесцентні властивості масивних монокристалів CdTe, Cd_{1-x}Zn_xTe, які отримано методом сублімації або технологічно оброблено в атмосфері водню. Проведені дослідження вказували на можливість використання цього методу для вирощування монокристалів (CdTe:H, Cd_{1-x}Zn_xTe:H), призначених для виготовлення неохолоджуваних детекторів високоенергетичного випромінювання та робочих елементів для оптично реєструючих середовищ на p-r-i-m наноструктурах, а також дозволили підібрати діапазон концентрацій атомарного водню для максимальної дії пасиваційного ефекту.

Основні висновки дисертаційної роботи полягають у наступному:

1. Модифіковано та запатентовано: «Спосіб вирощування монокристалів CdTe та CdZnTe». Модифікований метод сублімації дозволяє вирощувати в атмосфері водню високоомні ($\sim 10^8 \text{ Ом}\cdot\text{см}$) та структурно-однорідні за довжиною злитку монокристали (CdTe, Cd_{1-x}Zn_xTe) з концентрацією точкових ($\sim 10^{13} \text{ см}^{-3}$ при 300 K) і лінійних дефектів $N_L \sim 10^5 \text{ см}^{-2}$.
2. Експериментально показано, що після технологічної обробки низькоомних зразків Cd_{0,6}Zn_{0,4}Te ($10^5 \text{ Ом}\cdot\text{см}$; 300 K) у атмосфері водню (прогріті в атмосфері водні при 400 °C протягом 160 год або оброблені у газовому розряді атомарного водню протягом 20 хвилин) має місце різке зростання питомого електричного опору на три порядки, тоді як при прогріванні у вакуумі збільшення електричного опору не спостерігається. Таке зростання електричного опору зумовлене пасивацією дрібних ЕАЦ з енергією активації $\sim 0.05 \text{ eV} - 0.2 \text{ eV}$.
3. Експериментально встановлено, що після технологічної обробки монокристалу Cd_{0,9}Zn_{0,1}Te в атмосфері водню максимум випромінювання смуги ($A^0 X$) фотолюмінесценції змістився на 14 meV, смуги ($D^0 X$) – на

13 *meV* та крайової смуги фотолюмінесценції – на 22 *meV* в довгохвильову область. Таке енергетичне зміщення максимумів фотолюмінесценції пов'язане з ефектом пасивації атомарним воднем ЕАЦ виду дефектів стиску (розтягу), механізмом якої є електростатично-деформаційна взаємодія акцептора з атомарним воднем.

4. Експериментально на основі вимірної нестационарної фотопровідності та аналізу її спадної ділянки встановлено, що час життя нерівноважних електронів у монокристалічному зразку $\text{Cd}_{0,9}\text{Zn}_{0,1}\text{Te}$ знаходиться в діапазоні $\tau = 2 \text{ мкс} - 4 \text{ мкс}$.
5. Побудовано електростатично-деформаційну модель пасивації атомарним воднем ЕАЦ виду дефектів стиску (розтягу) у напівпровідниках CdTe , $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$. Встановлено, що коли концентрація атомарного водню N_H не перевищує концентрацію акцепторів N_A ($N_H \leq N_A$), спостерігається підсилення ефекту пасивації ЕАЦ, а у випадку $N_H \gg N_A$ ступінь пасивації прямує до нуля.
6. Теоретично отримано вираз для роздільної здатності R_i оптично-реєструючих наноструктур на основі напівпровідникових зразків CdTe , $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$. Запропоновано на основі використання твердого розчину $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ ($0 \leq x \leq 1$), як робочого напівпровідникового елемента в *n-p-i-m* наноструктурах, розширення спектрального діапазону запису оптичної інформації.
7. Встановлено, що коли концентрація атомарного водню N_H не перевищує концентрацію акцепторів N_A ($N_H \leq N_A$), пасивація атомарним воднем ЕАЦ виду дефектів розтягу або стиску приводить до збільшення роздільної здатності R_i оптичного запису зображень на наноструктурах виду *n-p-i-m*, тоді як у випадку $N_H > N_A$ – до зменшення.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Кульчицкий Н.А. Современное состояние производства CdTe, ZnTe и $Cd_{1-x}Zn_xTe$ / Н.А. Кульчицкий, А.В. Наумов // Материалы электронной техники. – 2010. – № 2. – 17 – 24.
2. Колесников Н.Н. Универсальные технологии выращивания кристаллов широкозонных II–VI–соединений / Н.Н.Колесников, А.В. Тимонина // Материалы электронной техники. – 2010. – № 2. – 24 – 228.
3. К.Т. Wilke VEB Deutscher Verlag der Wissenschaft / К.Т. Wilke; Kristallzüchtung, J. Bohm (Herausg.) // Berlin. – 1988.
4. Комарь В.К. Монокристаллы группы $A^{II}B^{VI}$. Выращивание, свойства, применение / В.К. Комарь, В.М. Пузиков – Харьков.: Институт монокристаллов, 2002. – 244 с.
5. Thomas R.N. Melt growth of large diameter semiconductors: Part IV / Thomas R.N., Hobgood H.M., Ravishankar P.S., Braggins T.T. // Solid State Technology. – 1990. – Vol. 3, №6. – P. 83-86.
6. Mullin J.B. The melt-growth and characterization of cadmium telluride / Mullin J.B., Straughan B.W. // Rev. Phys. Appl. – 1977. –V. 12. – P. 105.
7. Hobgood H.M. Czochralski growth of CdTe and CdMnTe from liquid encapsulated melts / Hobgood H.M., Swanson B.W., Thomas R.N. // J. Cryst. Growth.– 1987. –V. 85. – P. 510–520.
8. Thomas R.N. Meeting device needs through melt growth of large-diameter elemental and compound semiconductors / Thomas R.N., Hobgood H.M., Ravishankar P.S., Braggins T.T., // J. Cryst. Growth.– 1990. –V. 99. – P. 643–653.
9. A. Fauler, Diplomarbeit, Universität Freiburg (2000)
10. Sen S. Crystal Growth of Large Single-Crystal CdTe and CdZnTe by the Computer-Controlled Vertical Modified-Bridgman Process / S. Sen, W.H. Konkel, S.J. Tighe, L.G. Bland, S.R. Sharma, R.E. Taylor // J. Cryst. Growth. –

1988. – 86 P. 111-117.
11. Kikuma I. Formation of defects in zinc selenide crystals grown from the melt under argon pressure / Kikuma I., Furukoshi M. // *J. Crystals Growth*. – 1978. – Vol. – 44. – P. 467-472.
 12. Kikuma I. Growth and properties of ZnSe crystals by a modified Bridgman method // Kikuma I., Matsuo M., Komuro T. // *Japanese J. Appl. Phys.* – 1991. – Vol. 30, № 11A. – P. 2718-2722.
 13. Kikuma M.P. Some properties of melt-grown ZnSe crystals / Kikuma I., Savchenko I.B., Fadeev A.V. // *J. Crystals Growth*. – 1981. – Vol. – 52, № 2 – P. 609-613.
 14. Kestigian M. Cadmium Zinc Telluride Substrate Growth, Characterization, and Evaluation / M. Kestigian, A.B. Bollong, J.J. Derby, H.L. Glass, K. Harris, H.L. Hettich, P.K. Liao, P. Mitra, P.W. Norton, H. Wadley // *J. Electr. Mat.* – 1999. – 28, No. 6. – P. 726-731.
 15. Edwards K. Transient effects during the horizontal Bridgman growth of cadmium zinc telluride // K. Edwards, S. Brandon, J.J. Derby // *J. Cryst. Growth*. – 1999. – 206. – P. 37
 16. Oda O. Compound Semiconductor Bulk Materials and Characterisation, // World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd, Singapore. – 2007. – 538 p.
 17. Triboulet R., Siffert P. CdTe and Related Compounds; Physics, Defects, Hetero- and Nano-structures, Crystal Growth, Surfaces and Applications / R. Triboulet, P. Siffert – Oxford OX2 8DP.: Elsevier Science, 2010. – 417 p.
 18. Nonlinear optical effects in rotationally twinned CdTe and CdMnTe crystals / P. Becla, A.F. Witt, C.F. Dewey, *J. Vac. // Sci. Technol. B.* – 1992. – V. 10(4). – P. 1594–1598.
 19. Interface shape observation and calculation in crystal growth of CdTe by the vertical Bridgman method / Pfeiffer M., Mühlberg M., // *J. Cryst. Growth.* – 1992. – V. 118. – P. 269–276.
 20. Crystalline and chemical quality of CdTe and Cd_{1-x}Zn_xTe grown by the Bridgman method in low temperature gradients / Mühlberg M., Rudolph P.,

- Genzel C. [et al.] // *J. Cryst. Growth.* – 1990. –V. 101. – P. 275–280.
21. K. Durose Twinning in CdTe / K. Durose; G.J. Russell // *J. Cryst. Growth.* – 1990. – 101. – P. 246-250.
 22. Crystalline perfection of melt-grown CdTe / M. Azoulay, A. Raizman, G. Gafni, [et al.] // *J. Cryst. Growth.* – 1990. –V. 101. – P. 256.
 23. Bridgman growth and assessment of CdTe and CdZnTe using the accelerated crucible rotation technique / Capper P., Harris J.E., O’Keefe E. [et al.] // *Mater. Sci. Eng. B.* – 1993. –V. 16. – P. 29–39.
 24. Everson W.J. Etch pit characterization of CdTe and CdZnTe substrates for use in mercury cadmium telluride epitaxy / Everson W.J., Ard C.K., Sepich J.L. [et al.] // *J. Electron. Mater.* – 1995. –V. 24(5). – P. 505–510.
 25. Tanaka A. High Quality CdTe Growth by Gradient Freeze Method / Tanaka A., Masa Y., Seto S. [et al.] // *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* – 1987. –V. 90. – P. 111–118.
 26. Casagrande L.G. Casagrande L.G. Vertical bridgman growth and characterization of large-diameter single-crystal CdTe / Casagrande L.G., Marzio D. Di, Lee M.B. [et al.] // *J. Cryst. Growth* – 1993. –V. 128. – P. 576–581.
 27. Hähnert I. Study of the defect structure of CdTe-rich II–VI single crystals / I. Hähnert, M. Mühlberg, H. Berger. // *J. Cryst. Growth* – 1994. –V. 142(3-4). – P. 310–314.
 28. Shetty R. Influence of Ampoule Coatings on Cadmium Telluride Solidification / Shetty R., Wilcox W.R., Regel L. // *J. Cryst. Growth* – 1995. –V. 153. – P. 103–109.
 29. McDevitt S. Characterization of CdTe and (Cd, Zn)Te single-crystal substrates / McDevitt S., Dean B.E., Ryding D.G. [et al.] // *Mater. Lett.* – 1986. –V. 4(11-12). – P. 451–454.
 30. Sen S. Crystal growth of large-area single-crystal CdTe and CdZnTe by the computer-controlled vertical modified-Bridgman process / Sen S, Konkel W.H., Tighe S.J. [et al.] // *J. Cryst. Growth.* – 1988. –V. 86. – P. 111–117.

31. Song W.B. Crystal growth and characterization of CdTe from the melt under controlled Cd partial pressure / W. B. Song, M.-Y. Yu, W.-H. Wu, // *J. Cryst. Growth.*– 1988. –V. 86. – P. 127–131.
32. Sabinina I.V. Melt Growth of CdTe Crystals and Transmission Electron Microscopic Investigations of their Grain Boundaries / Sabinina I.V., Gutakovski A.K., Milenov T.I. [et al.] // *Cryst. Res. Technol.*– 1991. –V. 26(8). – P. 967–972.
33. Kumaresan R. Quality assessment of Bridgman-grown CdTe single crystals using double-crystal X-ray diffractometry (DCD) and synchrotron radiation / Kumaresan R., Gopalakrishnan R., Babu S.M. [et al.] // *J. Cryst. Growth.*– 2000. –V. 210(1-3). – P. 193–197.
34. Mullin J.B. The Melt-Growth and Characterization of Cadmium Telluride / J.B. Mullin, B.W. Straughan // *Rev. Phys. Appl.* – 1977. – 12. – P. 105-109.
35. Szerbakow A. Structural defects and compositional uniformity in CdTe and $Cd_{1-x}Zn_xTe$ crystals grown by a vapour transport technique / A. Szerbakow, J. Domagala, D. Rose, K. Durose, V. Yu. Ivanov, A.R. Omeltchouk // *J. Cryst. Growth.* – 1998. – 191. – P. 673-678.
36. Doty F.P. Properties of CdZnTe crystals grown by a high pressure Bridgman method / F.P. Doty, J.F. Butler, J.F. Schetzina, K.A. Bowers // *J. Vac. Sci. Technol.* – 1992. – B 10. – P. 1418-1422.
37. Lee T.S. Vertical Bridgman Techniques to Homogenize Zinc Composition of CdZnTe Substrates / T.S. Lee, S.B. Lee, J.M. Kim, J.S. Kim, S.H. Suh, J.H. Song, I.H. Park, S.U. Kim, M.J. Park // *J. Electr. Mat.* – 1995. – 24, No. 9. – P. 1057-1061.
38. Кульчицкий Н. А. Современное состояние производства CdTe, ZnTe и $Cd_{1-x}Zn_xTe$ / Кульчицкий Н. А., Наумов А. В. // *Известия ВУЗов: научно-технический журнал. Материалы электронной техники.* – 2010. – № 2 – С.17–24.
39. Blonder R.U. Comparison of two approaches to forced convection in crystal growth of II-VI compounds by THM / Blonder R.U., Presia M., Gille P. //

- Adv. Mater. For Opt. and Electron. – 1994. – Vol. 3. – P. 233-238.
40. Triboulet R. CdTe growth by “multipass THM” and “sublimation THM” / Triboulet R., Marfaing Y. // *Cryst. Growth.* – 1981. – V. 51. – P. 89-96.
 41. Triboulet R. Properties of CdTe crystals grown by THM using Cd as the solvent / Triboulet R., Legros R., Heurtel A. // *J. Cryst. Growth.* – 1985. – V. 72. – P. 90.
 42. Triboulet R. Compounds; Physics, Defects, Hetero- and Nano-structures, Crystal Growth, Surfaces and Applications / R. Triboulet, P. Siffert – Oxford OX2 8DP.: Elsevier Science, 2010. – 417 p.
 43. Low-temperature growth and doping of CdTe epilayers on CdTe substrates in a remote-plasma-assisted MOCVD system for nuclear radiation detector applications / Niraula, M., Nakamura, A., Aoki, T. [et al.] // *Phys. Stat. Solidi (B)* . – 2002. – V. 229. – P. 83–87.
 44. Study of the Resistivity Mapping in CdTe:Cl – Correlation With Annealing and Te-Precipitates / Ayoub M., Hage-Ali M., Zumbiehl A. [et al.] // *IEEE Trans. Nucl. Sci.* . – 2002. – V. 49(4). – P. 1954–1959.
 45. E.V. Markov, A.A. Davydov Sublimation of CdS Crystals / E.V. Markov, A.A. Davydov// *Neo. Mater.* – 1971. – 7. – P. 575 (russisch); *Inorg. Mater.* – 1971. – 7. – P. 503 (englisch)
 46. E.V. Markov Growth of Orientated Monocrystals of CdS from the Vapour Phase / E.V. Markov, A.A. Davydov // *Neo. Mater.* – 1975. – 11. – P. 1755 (russisch); *Inorg. Mater.* – 1975. – 11. – P. 1504 (englisch).
 47. Lovergine N. Development of a homoepitaxial technology for fabrication of X- and γ -ray detectors based on CdTe p-i-n diodes / Lovergine N., Traversa M., Paiano P. [et al.] // *Nuclear Phys. B.* – 2007. – V. 166. – P. 244–247.
 48. W.W. Piper, S.J. Polich; Vapor Phase Growth of Single Crystals of II-VI Compounds / W.W. Piper, S.J. Polich // *J. Appl. Phys.* – 1961. – 32. – P. 1278-1284.
 49. M. Laasch, Gasphasenzüchtung von CdTe-Einkristallen im halboffenen System, Dissertation, Universität Freiburg (1997)

50. K.T. Wilke; Kristallzüchtung, J. Bohm (Herausg.), VEB Deutscher Verlag der Wissenschaft, Berlin (1988)
51. Ильчук Г.А. Оптоэлектронные явления в полуизолирующих монокристаллах CdTe и структурах на их основе / Ильчук Г.А., Украинец Н.А., Иванов-Омский В.И. [и др.] // ФТП. – 1999. – Т. 39, Вып. 5. – С. 553–558.
52. Случинский І.А. Основи матеріалознавства і технології напівпровідників / Случинский І.А. – М.: –2002. – 376 с.
53. Попович В.Д. Физические свойства полуизолирующих монокристаллов CdTe:Cl, выращенных из газовой фазы / Попович В.Д., Григорович Г.М., Пелещак Р.М., Ткачук П.Н. // ФТП. – 2002. – Т. 36, Вып. 6. – С. 674–678.
54. Zanino K. Semiconductors and semimetals. Vol. 13: Cadmium telluride / K. Zanino – New York: Academic Press, 1978. – 235 p.
55. Neumark G.F. Defect in wide band gap II-VI crystals / G.F. Neumark // Mater. Sci. Eng. R. – 1997. – V. 21. – P. 1–46.
56. Gril R. Point defects and diffusion in cadmium telluride / R. Grill, A. Zappettini // Progr. Cryst. Growth Charact. Mater. – 2004. – V. 48/49. – P. 209-244.
57. Komar V.K. Investigation of localized states in cadmium zinc telluride crystals by scanning photodielectric spectroscopy / V.K. Komar, V.P. Migal, O.N. Chugai, V. M. Puzikov, D.P. Nalvaiko, N.N. Grebenyuk, to be published in Appl. Phys. Letters. – 2002. – v. 81. – P. 4195 – 4197.
58. Уиллардсон Р. Оптические свойства полупроводников (полупроводниковые соединения $A^{III}B^V$) / Р. Уиллардсон и Б. Бир – М.: Мир., 1970. – С. 488.
59. Петров А.В. / А.В. Петров, В.И. Бочарников, Э.Э. Годик и В.П. Синис // Письма в ЖЭТФ. 1980. – 32. – с. 479.
60. Крегер Ф. Химия несовершенных кристаллов / Ф. Крегер; пер. с англ. В. П. Зломанова, В. А. Левицкого, Б. А. Поповкина под ред. О. М. Полторака. - М.: Мир, 1969.-654 с.

61. de Nobel D. Phase equilibria and semiconducting properties of cadmium telluride / D. de Nobel // *Phillips Res. Repts.* - 1959. - V. 14. - P. 361-399.
62. Zanio K. Semiconductors and semimetals. Vol. 13: Cadmium telluride / K. Zanio New York: Academic Press, 1978. - 235 p.
63. Hage-Ali M. Status of semi-insulating cadmium telluride for nuclear radiation detectors / M. Hage-Ali, P. Siffert // *Nucl. Instr. Meth. A.* - 1992. - V. 322. - P. 313-323.
64. Hoschl P. Defect equilibrium in semi-insulating CdTe(Cl) / P. Höschl, P. Moravec, J. Franc, E. Belas, R. Grill // *Nucl. Instr. Meth. A.* - 1992. - V. 322. - P. 370-374.
65. Фреїк Д. М. Атомні дефекти та їх компенсація у чистому і легovanому телуридікадмію / Д. М. Фреїк, В. В. Прокопів, У. М. Писклинець // *Фіз. Хім. Тв. Тіла* - 2002. - Т. 3, №4. - С 547-555.
66. Yujie L. Point defects in CdTe / L. Yujie, M. Guoli, J. Wanqi // *J. Cryst. Growth.* - 2003. - V. 256. - P. 266-275.
67. Berding M. A. Native defects in CdTe / M. A. Berding // *Phys. Rev. B.* - 1999. - V. 60. - P. 8943-8950.
68. Wei S. H. Chemical trends of defect formation and doping limit in II-VI semiconductors: The case of CdTe / S. H. Wei, S. B. Zhang // *Phys. Rev. B.* - 2002. - V. 66. - P. 155211-1-155211-10.
69. Chang Y.-C. Symmetrized-basis LASTO calculation of defects in CdTe and ZnTe / Y.-C. Chang, R. B. James, J. W. Davenport // *Phys. Rev. B* - 2006. - V. 73. - P. 035211-1-155211-11.
70. Aven M. Carrier Mobility and Shallow Impurity States in ZnSe and ZnTe / Aven M., Segal B. // *Phys. Rev.* - 1963. - 130. - P. 81-91.
71. Матвеев Д. А., Рудь Ю. В., Санин К. В. ... / Д. А. Матвеев, Ю. В. Рудь, К. В. Санин // *ФТП.* - 1969. - Т. 3, №.... - С. 124-125.
72. Smith F. T. Electrically active point defects in cadmium telluride / F. T. Smith // *Metal. Trans.* - 1970. - V. 1. - P. 617-621.

73. Zanio K. R. Characterization of foreign atoms and native defects in single crystals of cadmium telluride by high-temperature conductivity measurements / K. R. Zanio // *Appl. Phys. Lett.* - 1969. - V. 15. - P. 260-262.
74. Рудь Ю. В. Электропроводность теллурида кадмия в окрестности температуры плавления / Ю. В. Рудь, К. В. Санин // *ФТП.* – 1971. – Т. 5, № 8 – С. 1587-1595.
75. Chern S. S. The defect structure of CdTe: Hall data / S. S. Chern, H. R. Vydynath, F. A. Kroger // *J. Sol. State Chem.* – 1975. – V. 14. – P. 33-44.
76. Berding M. A. Native defects in CdTe / M. A. Berding // *Phys. Rev. B* – 1999. – V. 60. – P. 8943-8950.
77. Hage-Ali M. Status of semi-insulating cadmium telluride for nuclear radiation detectors / M. Hage-Ali, P. Siffert // *Nucl. Instr. Meth. A.* - 1992. - V. 322. - P. 313-323.
78. Фреїк Д. М. Атомні дефекти та їх компенсація у чистому і легovanому теллуриді кадмію / Д. М. Фреїк, В. В. Прокопів, У. М. Писклинець // *Фіз. Хім. Тв. Тіла* - 2002. -Т. 3, №4- С 547-555.
79. Yujie L. Point defects in CdTe / L.- Yujie, M. Guoli, J. Wanqi // *J. Cryst. Growth.* - 2003. - V. 256. - P. 266-275.
80. Fochuk P. CdTe native point defects under Cd saturation / P. Fochuk, O. Panchuk // *Phys. Stat. Sol. (c).* - 2006. - V. 3. - P.825-828.
81. Whelan R. C Evidence of a doubly ionized native donor in CdTe / R. C Whelan, D.Shaw // *Phys. Stat. Sol.* - 1968. - V. 29. - P. 145-152.
82. Заячківський В. П. Енергетический спектр урoвней захвата в теллуриде кадмия, легированного германием / В. П. Заячківський, А. В. Савицкий, Е. С. Никонюк, М. С. Кица, В. В. Матлак // *ФТП.* - 1974. - Т. 8., № 5 - С. 1035-1037.
83. Khattak G. M. Characteristic of deep levels in n-type CdTe / G. M. Khattak, C G. Scott // *J. Phys.: Condens. Matter.* - 1991. - V. 3. - P. 8619-8634. Gombia E.
84. Deep level characterization of undoped CdTe crystals / E. Gombia, F. Bissoli, M. Zha, A. Zappettini, T.Gorog, L. Zanotti // *Phys. Stat. Sol. (c).* - 2003. - V. 0.

- P.881-884.
85. Wei S. H. First-principles study of doping limit of CdTe / S. H. Wei, S. B. Zhang // *Phys. Stat. Sol. (b)*. -2002. - V. 229. -P. 305-310.
86. Laasch M. Characterization of cadmium telluride crystals grown by different techniques from the vapour phase / M. Laasch, R. Schwarz, W. Joerger, C. Eiche, M. Fiederle, K. W. Benz, K. Grasza // *J. Cryst. Growth*. - 1995. - V. 146. - P. 125-129.
87. Meyer B. K. F center in CdTe / B. K. Meyer, P. Omling, E. Weigel, G. Muller-Vogt // *Phys. Rev. B*-1992.-V. 46.-P. 15135-15138.
88. Verstraeten D. A combined EPR and modulated photocurrent study of native defects in Bridgman grown vanadium doped cadmium telluride: the case of the tellurium antisite / D. Verstraeten, C Longeaud, A. B. Mahmoud, H. J. von Bardeleben, J. C Launay, O. Viraphong, P. C Lemaire // *Semicond. Sci. Techn.* - 2003. - V. 18. - P. 919-927.
89. Mayer B. K. Native defect identification in II-VI materials / B. K. Meyer, W. Stadler // *J. Cryst. Growth*. – 1996. – V. 161. – P. 119 – 127.
90. Rakhshani A. E. Photo-induced current transient spectroscopy (PICTS) of deep levels in electrodeposited CdTe films / A. E. Rakhshani // *Phys. Stat. Sol. (a)*. - 1998. - V. 169. - P. 85-96.
91. Stadler W. Optical investigations of defects in $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ / W. Stadler, D. M. Hofmann, H. C Alt, T. Muschik, B. K. Meyer, E. Weigel, G. Muller-Vogt, M. Salk, E. Rupp, K. W. Benz // *Phys. Rev. B* - 1995. -V. 51. -P. 10619-10630.
92. Davis C. B. Photoluminescence and absorption studies of defects in CdTe and $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ crystals / C. B. Davis, D. D. Allred, A. Reyes-Mena, J. Gonzalez-Hernandez, O. Gonzalez, B. C Hess, W. P. Allred // *Phys. Rev. B* - 1993. - V. 47. - P. 13363-13369.
93. Lany S. Vacancies in CdTe: experiment and theory / S.Lany, V. Ostheimeyer, H. Wolf, Th. Wichert // *Physica B*. - 2001. - V. 308-310. - P. 958-962.
94. Babentsov V. Defect engineering in CdTe, based on total energies of elementary defects / Babentsov V., Corregidor V., Benz K., Fiederle M.,

- Feltgen T., Dieguez E. // Nucl. Instr. Meth. A. -2001. -V. 458. -P. 85-89.
95. Мартынов В. Н. О возможности существования антиструктурных дефектов в нелегированном теллуриде кадмия / В. Н. Мартынов, С. П. Кобелева // Кристаллография. - 1983. - Т. 28. - С 394.
96. Brebrick R. F. CdTe I: Defect chemistry / R. F. Brebrick, R. Fang // J. Phys. Chem. Sol. - 1996. - V. 57. - P. 451-460.
97. Harisson K.S. Evaluation of a miniature CdTe detector for monitoring left ventricular function / K.S. Harisson, X. Liu, S. Han, E.E. Camargo and H.N. Wagner // Eur. J. Nucl. Med. – 1982. – 7. – 204–206.
98. Grill R. Point defects and diffusion in cadmium telluride / R. Grill, A. Zappettini // Progr. Cryst. Growth Charact. Mater. - 2004. - V. 48/49. - P. 209-244.
99. Bryant F. J. Identification of edge and exciton emission centers in CdTe / F. J. Bryant, D. H. J. Toderdell, W. E. Hagston // J. Phys. C: Sol. St. Phys. - 1971. - V. 4. - P. 641-653.
100. Molva E. Excited states of Ag and Cu acceptors in CdTe / «E. Molva, J. P. Chamonal, G. Milchberg, K. Saminadayar, B. Pajot, G. Neu // Sol. St. Commun. - 1982. - V. 44. - P. 351-355.
101. Агринская Н. В. Особенности спектров краевой люминисценции кристаллов CdTe<Cl> / Н. В. Агринская, О. А. Матвеев, А. В. Никитин, В. А. Сладкова // ФТП. - 1987. - Т. 21, №4. - С. 676-679.
102. Агринская Н. В. Спектр локализованных состояний вблизи края собственного поглощения и возможный механизм компенсации в кристаллах CdTe<Cl> / Н. В. Агринская, О. А. Матвеев // ФТП. - 1983. - Т. 17, №3. - С. 394-397.
103. Агринская Н. В. Электрические и фотоэлектрические свойства высокоомных кристаллов теллурида кадмия / Н. В. Агринская, Е. И. Аркадьева, О. А. Матвеев, Ю. В. Рудь // ФТП. - 1968. - Т. 2, №7. - С. 932-938.

104. Чапнин В. А. Электрические свойства CdTe, содержащего многозарядные акцепторы / В. А. Чапнин // ФТП. - 1969. - Т. 3, №4. - С. 566-570.
105. Соколова А. А. Фотоэлектрические свойства теллурида кадмия, содержащего акцепторы с глубокими уровнями / А. А. Соколова, В. С. Вавилов, А. Ф. Плотников, В. А. Чапнин // ФТП. - 1969. - Т. 3, № 5 - С. 720-726.
106. Petty M. C. Electrical properties of CdTe:Cl / M. C. Petty, I. M. Dharmadasa, C. G. Roberts // J. Phys. D: Appl. Phys. - 1980. -V. 13. - P. 1899-1909.
107. Agrinskaya N. V. Fermi level pinning in the middle of the band gap in CdTe:Cl crystals: role of deep localized states / N. V. Agrinskaya, E. N. Arkadeva // Nucl. Instr. Meth. A. - 1989. - V. 283. - P. 260-262.
108. Emanuelsson P. Identification of the cadmium vacancy in CdTe by electron paramagnetic resonance / P. Emanuelsson, P. Omling, B. K. Meyer, M. Wienecke, M. Schenk // Phys. Rev. B - 1993. - V. 47. - P. 15578-15580.
109. Castaldini A. Deep energy levels in CdTe and CdZnTe / A. Castaldini, A. Cavallini, B. Fraboni // J. Appl. Phys. - 1998. - V. 83. - P. 2121-2126.
110. Eiche C. Investigation of CdTe:Cl grown from the vapour phase under microgravity conditions with time dependent charge measurements and photoinduced current transient spectroscopy / C Eiche, W. Jorger, M. Fiederle, D. Ebling, R. Schwarz, K. W. Benz // J. Cryst. Growth. - 1995. -V. 146. -P. 98-103.
111. Chibani L. Electrically active defects in detector-grade CdTe:Cl and CdZnTe materials grown by THM and HPBM / L. Chibani, M. Hage-Ali, P. Siffert // J. Cryst. Growth.-1996.-V. 161.-P. 153-158.
112. Krsmanovic N. Electrical compensation in CdTe and Cdo.9Zno.1Te by intrinsic defects / N. Krsmanovic, K. G. Lynn, M. H. Weber, R. Tjossem, Th. Gessmann, Cs. Szeles, E. E. Eissler, J. P. Flint, H. L. Glass // Phys. Rev. B - 2000. - V. 62. - P. R16279-R16282.

113. Chu M. Tellurium antisites in CdZnTe / M. Chu, S. Terterian, D. Ting, C. C Wang, H. K. Gurgenian, S. Mesropian // *Appl. Phys. Lett.* - 2001. - V. 79. - P. 2728-2730.
114. Yadava R. D. S. Theory of Te precipitation and related effects in CdTe crystals / R. D. S. Yadava, R. K. Bagai, W. N. Borle // *J. Electron Mater.* - 1992. - V. 21. - P. 1001-1016.
115. Fochuk P. Predominant point defects in tellurium saturated CdTe / P. Fochuk, O. Panchuk, O. Korovyanko, Ye. Verzhak, I. Yuriychuk, A. Fatuyev // *Phys. Stat. Sol. (c)*. -2006. -V. 3.-P.821-824.
116. Barnett Davis C. / C. Barnett Davis, D.D. Allred, A. Reyes-Mena, J. Gozalez-Hernandes, O. Gonsales, B.C. Hess, and W.P. Allred // *Phys. Rev. B.* – 1993. – 47. – 13 363
117. Stadler W. ... / W. Stadler, D.M. Hoffman, H.C. Alt, T. Muschik, B.K. Meyer, E. Weigel, G. Müller-Vogt, M. Salk, E. Rupp, and W. Benz // *Phys. Rev. B.* – 1995. – 51. – P. 10619-10622.
118. Molva E. ... / E. Molva, J.L. Pautral, K. Saminadayar, G. Milchberg, and N. Mahnea // *Phys. Rev. B.* – 1984. – 30. – P. 3344-3347.
119. Suzuki K.... / K. Suzuki, K. Inagaki, N. Kimura, I. Tsubono, T. Sawada, K. Imai, and S. Seto // *Phys. Status Solidi A.* K. – 1995. – 147. – P. 203.
120. Прокопів В.В. Опис процесів дефектоутворення у бездомішкових кристалах кадмій телуриду методом термодинамічних потенціалів / В.В. Прокопів, П.М. Фочук, І.В. Горічок, Є.В. Вержак // *ФХТТ.* – 2007. – Т. 8, № 2. – С. 380-387.
121. M. Fiederle, D. Ebling, C. Eiche, D.M. Hofmann, M. Salk, W. Stadler, K.W. Benz, and B.K. Meyer // *J. Cryst. Growth.* – 1994. V. 138. – 529.
122. Ye C.-P. ... / C.-P. Ye and J. Chen // *J. Appl. Phys.* – 1990. – V. 67. – 2457.
123. Takebe T. ... / T. Takebe, J. Saraie, and H Matsunami // *J. Appl. Phys.* – 1982. – V. 53. – 457.
124. Hofmann D.M. ... / D.M. Hofmann, D. Omling, H.G. Grimmeiss, B.K. Meyer, K.W. Benz and D. Sinerius // *Phys. Rev. B.* – 1992. – 45. – P. 6247.

125. U. Pal, P. Fernandez, J. Piqueras, N.V. Sochinski, and E. Dieguez // *J. Appl. Phys.* – 1995. – V. 78. – P. 1992.
126. Moravec P. / P. Moravec, M. Hagi-Ali, L. Chibani, and P. Siffert // *Mater. Sci Eng. B.* – 1993. – V. 16. – P. 223.
127. Hofmann D. M. / D. M. Hofmann, W. Stadler, K. Oettinger, B.K. Meyer, P. Omling, M. Salk, K.W. Benz, E Weigel, and G. Müller-Vogt // *Mater. Sci Eng. B.* – 1993. – V. 16. – P. 128.
128. Allen J.W. / J.W. Allen // *Semicond. Sci. Technol.* – 1977. – V. 12. – P. 167.
129. Berding M.A. Annealing conditions for intrinsic CdTe / M.A. Berding // *Appl. Phys. Lett.* – 1999. – V. 74. – P. 551-554.
130. Franc J. High temperature mobility of CdTe / J. Franc , R. Grill, L. Turjanska, P. Höschl, E. Belas, P. Moravec // *J. Appl. Phys.* – 2001. – V. 89. – P. 786-788.
131. Bhunia S. Photoluminescence and photoconductivity in hydrogen-passivated ZnTe / Bhunia S., Pal D., Bose D. N. // *Semiconductor Science and Technology* – 1998. – V. 13. – P. 434.
132. Rak Z.S. Ab Initio Studies of Hydrogen Defects in CdTe / Rak Z.S., Mahanti S.D.; Mandal, Krishna C. // *Journal of Electronic Materials.* 2009. – V. 38. 8, – P. 1539-1547.
133. Jaglarz J. Influence of hydrogen treatment of CdTe crystals on the reflectivity spectra / Jaglarz J., Pukowska B., Kisiel A., [et al.] // *Journal of Alloys and Compounds* – 2004, P. 125–128.
134. Pearton S.J., Corbett J.W. and Stavola M. // *Springer Series in Materials Science.* – 1992. – Springer (New York).
135. Pankove J.I. and Jonson N.M. // *Semicond. Semimetals.* – 1991. – V. 34, 61.
136. Рытова Н.С. // *ФТП.* – 1987. – Том 21, вып. 11. – С. 2084-2086.
137. Hagi-Ali M. and Siffert P. // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research.* – 1992. – A 322. – P. 313-323.
138. Hamann J. // *Appl. Phys. Lett.* – 1998. – V. 72, 554.
139. Pearton S.J. Hydrogen in crystalline semiconductors / Pearton S.J., Corbett

- J.W., Shi T.S. // Appl. Phys. A: Solids Surf. –1987. – 43– P. 153.
140. Корбутяк Д. В. Телурид кадмію: домішково-дефектні стани та детекторні властивості: монографія / Д. В. Корбутяк, С. В. Мельничук, Є. В. Корбут, М. М. Борисюк – К.: "Іван Федоров", 2000. – 198 с.
141. Hage-Ali M. Siffert Semiconductors for room temperature nuclear detector applications / M. Hage-Ali, P. Siffert // Semiconductors and Semimetals. – 1995. – Vol. 43. – P. 626.
142. Рытова Н.С. О пассивации электрически активных центров в полупроводниках нейтральным атомарным водородом / Н.С. Рытова // ФТП. – 1991. – Том. 25, вып. 2 – С. 316-322.
143. Рытова Н.С. Анализ диффузионных профилей водорода, образующихся при гидрогенизации полупроводниковых образцов / Н.С. Рытова // ФТП. – 1991. – Том. 25, вып. 6. – С. 990-996.
144. Рытова Н.С. Образование молекул водорода в арсениде галлия *n*-типа при его гидрогенизации / Н.С. Рытова // ФТП. – 1991. – Том. 25, вып. 6 – С. 1078-1080.
145. Perton S.J. / Perton S.J., Dautermont-Smith W.C., Chavallier J., Tu G.W. // J. Appl. Phys. – 1986. –V. 59, № 8. – P. 2821-2827.
146. Коршунов Ф.П. Влияние водорода на процессы рассеяния носителей заряда в облученном γ -квантами ^{60}Co , нелигированном GaAs *n*-типа / Ф.П. Коршунов, Н.Ф. Курилович, Т.А. Прохоренко, В.К. Шешолко, Ю.А. Бумай // Вопросы атомной науки и техники. – 2001. – №2. – с. 38-42.
147. Jaglarz J. Influence of hydrogen treatment of CdTe crystals on the reflectivity spectra / J. Jaglarz, B. Pukowska, A. Kisiel, J. Olejniczak, A. Mucielski, J. Jurusik // Journal of Alloys and Compounds. – 2004.– 371. – P. 125-128.
148. Mathiot D. Modeling of hydrogen diffusion in *n*- and *p*-type silicon / D. Mathiot // Physical review B. – 1989. – V. 40. – P. 5867-5870.
149. Белецкий Н.И. Температурная зависимость сопротивления детекторов из CdTe и CdZnTe / Н.И. Белецкий, Н.Е. Полянський, А.А. Захарченко,

- В.Е. Кутний, Д.В. Наконечный, С.И. Прохорец, А.В. Рыбка // Вісник національного університету імені В.Н. Каозіна. Радіофізика та електроніка. – 2002. – №544. – с.155-158.
150. Косяченко Л.А. Электрические свойства поверхностно-барьерных диодов на основе CdZnTe / Л.А. Косяченко, И.М. Раренко, З.И. Захарчук, В.М. Склярчук, Е.Ф. Склярчук, И.В. Солончук, И.С. Кабанова, Е.Л. Масляничук // ФТП. – 2003. – том. 37, вып 2. – 238-242.
151. Александров О.В. Влияние эффекта экранирования на пассивацию дырочного кремния водородом ФТП 2002, том 36, вып. 1 с. 24-28
152. Jacob A.P. / Hydrogen passivation of nitrogen acceptors confined in CdZnTe quantum well structures // A.P. Jacob, Q.X. Zhao, Willander, T, Baron and N Magnea // J. of Applied physics. – 2001.– V. 90. – P. 2329-2332.
153. И.А. Карпович, А.В. Аншон, Д.О. Филатов Образование и аыссивация дефектов в гетероструктурах с напряженными квантовыми ямами GaAs/InGaAs при обработке в водородной плазме // ФТП. – 1998.– Том. 32, № 9. – с. 1089-1093.
154. E. Cohen, R.A. Street, and A. Muranevich // Phys. Rew. B. – 1983.– Vol. 28. – P. 7115.
155. Chen Y.F. Hydrogen passivation in Cd_{1-x}Zn_xTe studied by photoluminescence / Y.F. Chen, C.S. Tsai, Y.H. Chang, Y.M. Chang // Appl. Phys. Lett. – 1991. –V. 58, № 5. – P. 493-495.
156. Svob L. and Marfaing Y. // Solid State Commun. – 1986. – V.58. – P. 343.
157. F. Dal’Bo, G.lentz, N. Magnea, H. Mariette, Le Si Dang, and J.L. Pautrat // J. Appl. Phys. – 1989. – Vol. 66. – P. 1338.
158. Белецкий Н.И. Температурная зависимость сопротивления детекторов из CdTe и CdZnTe / Н.И. Белецкий, Н.Е. Полянский, А.А. Захарченко, В.Е. Кутний, Д.В. Накречный, С.И. Прохорец, А.В. Рыбка // Вісник Харківського національного університету імені В.Н. Каразіна, № 544 Радіофізика та електроніка. –2002. – Випуск 1. – P. 155-158.
159. Косяченко Л.А. Особенности электропроводимости монокристаллов

- $Cd_{1-x}Zn_xTe$ и $Cd_{1-x}Mn_xTe$ / Л.А. Косяченко, А.В. Марков, Е.Л. Маслянчук, И.М. Раренко, В.М. Склярчук // ФТП. – 2003. – Том. 3, № 12. – Р. 1420-1426.
160. Косяченко Л.А. Ширина запрещенной зоны кристаллов $CdTe$ и $Cd_{0.9}Zn_{0.1}Te$ / Л.А. Косяченко, В.М. Склярчук, О.В. Склярчук, О.М. Маслянчук // ФТП. – 2011. – Том. 45, № 110. – Р. 1323-1330.
161. Chibani L. Electrical active defects in detector-grade $CdTe:Cl$ and $CdZnTe$ materials grown by THM and HPBM / L. Chibani, M. Hage-Ali, P. Siffert // J. of Crystals Growth. – 1996.– Vol. 161. – Р. 153-158.
162. Колесников Н.Н. Универсальная технология выращивания кристаллов широкозонных II-VI-соединений / Н.Н. Колесников, А.В. Тимонина // Материалы электронной техники. –2010. – Т. 2. – С.17–34.
163. Корбутяк Д.В., Венгер Е.Ф., Крылюк С.Г., Крюченко Ю.В., Кузнецов Э.И., Прохорович А.В. // Оптоэлектр. и полупров. техника. –2001. – 34. – С. 5–34.
164. Британ В.Б. Вирощування та дефектність $ZnCdTe$ / Британ В.Б., Григорович Г.М., Попович В.Д., Петренко В.В., Цюцюра Д.І., Шкумбатюк П.С. // матеріали III Міжнародної школи-конференції “Актуальні проблеми фізики напівпровідників”, Дрогобич, 25-30 червня : тези доповідей. – 2001. – С. 6.
165. Британ В.Б. Получение и электрические свойства кристаллов $Cd_{1-x}Zn_xTe$ / В.Б. Британ, Пігур О.М., В.Д. Попович, Д.И Цюцюра // Неорганические материалы. – 2005. – Т. 41, №7. – С.782-784.
166. Патент України на корисну модель № 40276, МПК (2009) С30В 23/00, С30В 11/00, Спосіб вирощування монокристалів $CdTe$ та $CdZnTe$ / Корбутяк Д. В., Лоцько О. П., Демчина Л. А., Вахняк Н. Д., Цюцюра Д. І., Британ В.Б., Пігур О. М., Попович В. Д.; власник Інститут фізики напівпровідників ім. В. Є. Лашкарьова НАН України. – № u 2008 13895; заявл. 02.12.2008 р.; опубл. 25.03.2009 р., Бюл. № 6 "Промислова власність". – 6 с.

167. Британ В.Б. Вплив обробки монокристалів $Cd_{1-x}Zn_xTe$ у атмосфері водню на електрично-активні центри // В.Б. Британ, Р.М. Пелешак, Д.І. Цюцюра, Д.В. Корбутяк // ФХТТ. – 2009. – Т. 10, № 1. – С. 41-44.
168. Steininger J. Phasa Diagram of the Zn – Cd – Te ternary System / J. Steininger, A.J. Stauss, R.F. Brebick // J. Electrochem. Soc. – 1970. – V. 117. – P. 1305-1309.
169. Bredrick R.F. Partial Pressures in Cd-Te and Zn-Te Systems / R.F. Bredrick // J. Electrochem. Soc. – 1971. – V. 118. – P. 2014-2020.
170. Greenberg J.H., P–T–X phase equilibrium and vapor pressure scanning of non-stoichiometry in the Cd–Zn–Te system / Greenberg J.H. // Progr. Cryst. Growth Char. Mater. – 2003. – Vol. 147. – P. 196 –238.
171. Попович В.Д. Вплив легування хлором на фізичні властивості монокристалів телуриду кадмію, вирощених методом сублімації / В.Д. Попович // Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук. – 2010. – 194 С.
172. Palosz W. Residual gas in closed systems –I: development of gas in fused silica ampoules / Palosz W. // J. Cryst. Growth. – 2004. – Vol. 267. – P. 475 – 483.
173. Benz K.W. Growth of cadmium telluride from vapor phase under low gravity conditions / K.W. Benz, V. Babentsov, M. Fiederle // Progr. Cryst. Growth Charact. Mater. – 2004. – V. 48/49. – P. 189-208.
174. Британ В.Б. Про домішково-дефектні стани в $Cd_{1-x}Zn_xTe$, вирощених при різних умовах / Британ В.Б., Цюцюра Д.І., Пігур О.М. та ін. // Вісник державного університету “Львівська політехніка” “Електроніка”. – 2004, №513. – С.108 – 112.
175. Rodriguez-Carvajal J. FULLPROF reference guide / Rodriguez-Carvajal J. // Laboratoire Lein Brillouin (CEA-CNRS): France. – 1997– V 3.5.
176. Karimat El-Sayed The effect of peak choice on the quantitative phase analysis of the Egyptian kaolins using the standardless method / Karimat El-Sayed, Z. K. Heiba, and A. M. Abd El-Rahman // Powder Diffraction. – 1993. – Vol.

8, № 4 – Р. 206 – 209.

177. Кашерининов П.Г. Быстрые оптические регистрирующие среды на полупроводниковых наноструктурах для записи и обработки изображений / П.Г. Кашерининов, А.А. Томасов // ФТП. – 2008. – Т. 42 № 11. – с. 1391 – 1399.
178. Дворянкин В.Ф. Детекторы рентгеновского излучения на основе кристаллов CdZnTe, выращенных из паровой фазы / Дворянкин В.Ф., Дворянкина Г.Г., Кудряшов А.А., Петров А.Г., Давыдов А.А., Жаворонков Н.В., Капкин Д.В. // ЖТФ. – 2012. – том 82, выпуск 10. – с. 140-142.
179. С.І. Драпак Вплив водню на електричні властивості контакту Sn-p-InSe / С.І. Драпак, В.М. Камінський, З.Д. Ковалюк, В.В. Нетяга, В.Б. Орлецький // ФХТТ. – 2003. – Т.4, №4. – с.656 – 658.
180. Ponpon J.P. A review of ohmic and rectifying contacts on cadmium telluride / J.P.Ponpon, // Sol. State Electr. – 1958. – V. 28. – P. 689 – 706.
181. Hamann J. Hydrogen-related photoluminescence in CdTe / J. Hamann, D. Blaß, A. Burchard [et al.] // J. of Crystal Growth. – 1998. – V. 184–185. – P. 1147–1150.
182. Hamanna J. Hydrogen passivation in Cd_{1-x}Zn_xTe studied by photoluminescence / J. Hamanna, D. Blaß, A. Burchardb, C. Casimira, M. Deicherb, T. Filz, R. Magerleb, V. Ostheimer, C. Schmitz, H. Wolf, Th. Wichert // Journal of Crystal Growth. – 1998. – 184/185. – P. 1147-1150.
183. Британ В.Б. Про пасивацію воднем електрично активних центрів в Cd_xZn_{1-x}Te / Британ В.Б., Пігур О.М., Цюцюра Д.І. // УФЖ. – 2005. – Т.50, №6. – С. 594-596.
184. Пігур О.М. Вплив обробки поверхні на електричні та люмінесцентні властивості напівізолюючого CdTe, легованого хлором / О.М. Пігур, Д.И Цюцюра, В.Д. Попович [та ін.] // УФЖ. – 2006. – Т.51, №11-12. –С. 1104-1107.
185. Пігур О.М. Фотопровідність CdTe, легованого алюмінієм / Пігур О.М.,

- Цюцюра Д.І., Британ В.Б. [та ін.] // Вісник державного університету “Львівська політехніка “Електроніка”. – 2004, №513. – С.142-147.
186. Британ В.Б. Вирощування та дефектність $Cd_xZn_{1-x}Te$ / В.Д.Британ, В.Д.Попович, Д.І.Цюцюра [та ін.] // Фізичний збірник НТШ. – 2002, Т.5. – С.12-15.
187. Korbutyak D.V. Electric and Luminescent materials $CdTe:Cl$ / D.V. Korbutyak, Yu I. Ivonyak, N.D. Vakhnyak [et al.] // Prosiding of the ninth Baku International Congress “Energy, Ecology, Economy”. – 7-9 June : матеріали конференції. – 2007. – P. 283-287.
188. Tsiutsiura D.I. On hydrogen doping of $Cd_xZn_{1-x}Te$ semiconductors / D.I. Tsiutsiura, V.B. Brytan // матеріали International on solid state crystals – Materials Science and Applications. 14-18 October, Zakopane, Poland : тези доповідей. – 2002. – P. 1927.
189. Цюцюра Д.І. $Cd_xZn_{1-x}Te$, легований воднем / Цюцюра Д.І., Британ В.Б., Шкумбатюк П.С. [та ін.] // матеріали 1-а Української наукової конференції з фізики напівпровідників (УНКФН-1 з міжнародною участю). Україна, Одеса, 10-14 вересня : тези доповідей. – 2002. – С. 320.
190. Tsiutsiura D.I. Influence of Hydrogen Annealing on High-Resistive $CdTe$ / D.I. Tsiutsiura, V.D. Popovich, V.B. Brytan [et al.] // матеріали 6th International Workshop on expert evaluation control of compound semiconductor materials & technologies. Budapest 26-29 May : тези доповідей. – 2002. – PO-G23.
191. Британ В.Б. Про можливість пасивації воднем домішкових станів в $Cd_xZn_{1-x}Te$ / Британ В.Б., Пігур О.М., Цюцюра Д.І. [та ін.] // матеріали IV Міжнародної школи-конференції “Актуальні проблеми фізики напівпровідників”. Дрогобич, 24-27 червня : тези доповідей. – 2003. – С.11.
192. Brytan V.B. Hydrogen passivation of impurities a defects in $Cd_xZn_{1-x}Te$ growth up by sublimation method / V.B. Brytan, D.I. Tsiutsiura, O.M. Pigur //

- матеріали ICHMS'2003, VIII International Conference, Sudak-Crimea-Ukraine, September 14-20 : тези доповідей. – 2003. – Р. 1080-1084.
193. Британ В.Б. Обработка кристаллов CdTe и $Cd_xZn_{1-x}Te$ в разряде водорода / В.Б. Британ, Д.И. Цюцюра, Р.М. Пелешак // Труды VII международной научно-практической конференции «Современные информационные и электронные технологии». Одесса, 22-26 мая. – 2006. – С. 97.
194. Pihur O.M. Hydrogen passivation of electrically active defects in CdTe created by the bromine methanol etching / O.M. Pihur, D.I. Tsiutsiura, D.I. Popovych [et al.] // матеріали E-MRS 2006 Fall Meeting. Warsaw University of Technology september 4-8, Poland: тези доповідей. – 2006. – Р. 165.
195. Британ В.Б. Вплив обробки поверхні на пасивацію воднем донорно-акцепторних центрів в CdZnTe / Британ В.Б., Цюцюра Д.І., Шуптар Д.Д. // Матеріали III Української наукової конференції з фізики напівпровідників (УККФН-3), 17-22 червня 2007 р., м. Одеса, Україна : тези доповідей. – 2007 р. – С. 380.
196. Пігур О. М. Про пасивацію воднем глибоких донорно-акцепторних станів у CdTe / О. М. Пігур, В. Б. Британ, Д. І. Цюцюра [та ін.] // матеріали III Укр. наук. конф. з фізики напівпровідників (УНКФН-3), 17–22 червня 2007 р., м. Одеса, Україна : тези доповідей. – 2007. – С. 424.
197. Британ В.Б. Дослідження взаємодії водню із структурними дефектами і домішками в кристалах CdTe і $Cd_{1-x}Zn_xTe$ / Британ В.Б., Корбутяк Д.В., Цюцюра Д.І. [та ін.] // матеріали VI Міжнародна школа-конференція “Актуальні проблеми фізики напівпровідників”, 23-26 вересня м. Дрогобич : тези доповідей. – 2008 – с. 102.
198. Иденбаум Г.В. Травление дислокаций в монокристаллах CdTe / Г.В. Иденбаум, Р.П. Бароненкова, Н.Н. Бойных // Физ. Техн. Обработки Металлов – 1971. – №2. – с. 91 – 96.
199. Hofmann D.M. Defects in CdTe and $Cd_{1-x}Zn_xTe$ / D.M. Hofmann, W. Stadler, P. Christmann, B.K. Meyer. Nucl. Instrum. Meth. – 1996. – A380. –

- P. 117 – 120.
200. Hagi-Ali M. and Siffert P. Status of semiinsulating cadmium telluride for nuclear radiation detectors / Hagi-Ali M. and Siffert P. // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. – 1992. – A 322. – P. 313 – 323.
201. Вул Б.М. / Вул Б.М., Вавилов В.С., Иванов В.С., Стопачинський В.Б., Чапнин В.А. // ФТП. – 1972. – Т. 6, № 6.8. – с. 1447 – 1451.
202. Atroshenko L.V. Interaction of Cd(Zn)Te Components with Carbon, oxygen, and Hydrogen at Crystal Growing by Bridgmen Method / Atroshenko L.V., Galkin S.N., Gal'chinetsk L.P. et. al. // Functional Mater. – 2002. – V. 9, № 9. – P. 442 – 446.
203. Бир Г.Л. Симметрия и деформационные эффекты в полупроводниках / Бир Г.Л., Пикус Г.Е. – М.: «Наука», 1972. – 584 с.
204. Омеляновский Э.М. и др. // ФТП. – 1987. – Т. 21, № 10. – С. 1762 – 1764.
205. Омеляновский Э.М. и др. // ФТП. – 1987. – Т. 21, № 10. – С. 842 – 847.
206. Корбутяк Д.В., Крылюк С.Г., Крюченко Ю.В., Вапняк Н.Д. // Оптоэлектр и полупров. техника. – 2002. – 37. – С. 23 – 40.
207. Turkevych I. High temperature electron and hole mobility in CdTe / I. Turkevych, R. Grill, J. Franc, E. Belas, P. Höschl, P. Moravec // Semicond. Sci. Technol. – 2002. – V. 17. – P. 1064 – 1066.
208. N.N. Kolemika, A.A. Kolchin, D.L. Alov, Yu. N. Ivanov, A.A. Chernov, M. Schieber, H. Hermon, R.B. James, M.J. Goorsky, H. Ioon, J. Ioney, B. Brunett, T.E. Ichlesinger. Growth and characterization of p-type $Cd_xZn_{1-x}Te$ ($x=0.2, 0.3, 0.4$). // J. Crys. Gravth. – 1997. – V.174. – p. 256-262.
209. G. Brunthaler, W. Jantseh, U. Kaufmann and J. Ichneider. An A centre in CdTe. // J. Phys.:Condens. Matter, 1 (1989). – p. 1925-1929.
210. В.Д. Попович, Г.М. Григорович, Р.М. Пелещак, П.М. Ткачук. Физические свойства полуизолирующих монокристаллов CdTe:Cl, выращенных из газовой фазы. // ФТП. – Т. 36, вып.6. – с. 674 – 678.
211. Британ В.Б. Електростатично-деформаційний механізм пасивації

- воднем електрично-активних центрів у напівпровідниках CdTe, Cd_xZn_{1-x}Te / В.Б. Британ, Р.М. Пелешак, А.О. Вельченко [та ін.] // ФХТТ. – 2014. – Т. 15, №21. – С. 239-244.
212. Saltani M. Photoluminescence of CdTe doped with arsenic and antimony acceptors / Saltani M., Certier M., Evrard R., Kartheuser E. // J. Appl. Phys. – 1995. – V. 78, № 9. – P. 5626 – 5632.
213. Томашик В.Н. Жидкофазное травлениеполупроводникового соединения типа А^{II}В^{VI} и физико-механические процесса на границе раздела (обзор) / Томашик В.Н., Томашик З.Ф., Любченко А.В., Фомин А.Ф. // Оптоэлектроника и полупроводниковая техника. – 1994. – 28. – С. 3 – 14.
214. Kessick R. Contactless thermally stimulated lifetime measurements in detector-grade cadmium zinc telluride / Kessick R., Tepper G., Lee E., James R. // J. Appl. Phys. – 2000. – 87. – P. 2408–2412.
215. Британ В.Б. Механізми пасивації воднем домішково-дефектних станів у напівпровідниках CdZnTe / В.Б. Британ, Р.М. Пелешак, Д.В. Корбутяк // “Лашкарьовські читання 2008”, 21-23 квітня 2008 року, м. Київ, Україна : тези доповідей. – 2008. – С. 126-127.
216. Британ В.Б. Електростатично-деформаційна модель пасивації електрично активних центрів у напівпровідниках А^{II}В^{VI} / В.Б. Британ, Р.М. Пелешак, Цюцюра Д.І. [та ін.] // матеріали III Міжнар. наук.-техн. конф. "Сенсорна електроніка та мікросистемні технології" (СЕМСТ-3), 2–6 червня 2008 р., м. Одеса, Україна : тези доповідей. – 2008. – С. 252.
217. Британ В.Б. Модель пасивації електрично-активних центрів у монокристалах А₂В₆ в межах електрично-деформаційної взаємодії / В. Б. Британ, Р.М. Пелешак, Д.В. Корбутяк // матеріали VII Міжнародної школи-конференції “Актуальні проблеми фізики напівпровідників ” 28 вересня –1 жовтня, м. Дрогобич, : тези доповідей. – 2010 . – С. 132.
218. Brytan V.B. Influence of Hydrogen Electric Centers Passivation Degree on the Resolving Power of Image Optic Record Devices with n-p-i-m Nanostructures / V.B. Brytan, R.M. Peleschak, A.A. Velchenko [et al.] // 12

- th International Conference “Modern Problems of Radio Engineering, Telecommunications and Computer Science” (TCSET’2014) (12 February – 1 March 2014 p., Lviv-Slavske, Ukraine) : тези доповідей. – 2014 . – С. 132.
219. Эшелби Дж. Континуальная теория дислокаций / Дж. Эшелби – М.: Изд-во иностр. лит., 1963. – 247 с.
220. Хачатурян А.Г. Теория фазовых превращений и структура твердых растворов / А.Г. Хачатурян – М.: Наука, 1974. – 384 с.
221. Tewary V.K. Green-function method for lattice statics / V.K. Tewary // *Adv. Phys.* – 1973. – V. 22. – P. 757 – 810.
222. Кривоглаз М.А. Дифракция рентгеновских лучей и нейтронов в неидеальных кристаллах / М.А. Кривоглаз – К.: Наук. Думка, 1983. – 407 с.
223. Qu X.D. Binding energy of hydrogen–Cd vacancy complex in CdTe / X.D. Qu, L.Z. Sun, Y.P. Chen [et al.] // *Phys. Lett.* – 2009. – A. 373. – P. 791–794/
224. Svob L. Neutralization of acceptor and donor impurities in hydrogenated CdTe / L. Svob, A. Heurtel, Y. Marfaing // *J. Cryst. Growth.* – 1988. – V. 86. – P. 815 – 818.
225. Kim M.D. Hydrogenation and annealing effects on the deep levels and acceptor neutralization in p-CdTe // M.D. Kim, T.W. Kang, T.W. Kim. – *App. Surf. Sci.* – 1999. – V. 137. – P. 57 – 60.
226. Березин Г.Н. Оптические основы контактной литографии / Г.Н.Березин, А.В. Никитин, Р.А. Сурис – М.: Радио и связь, 1982. – 104 с.
227. Кашерининов П.Г. Фотоэлектрические явления в структурах на высокоомных полупроводниковых кристаллах с тонким слоем диэлектрика на границе полупроводник-металл / П.Г. Кашерининов, А.В. Кичаев, А.А. // *Физика и техника полупроводников.* – 1995. – Т. 29, № 11. – С. 2092-2107.
228. Cavalleri G. Extension of Ramo’s theorem as applied to induced charge in semiconductor detectors / G. Cavalleri, E. Gatti, G. Fabri, and V. Svelto, // *Nucl. Instrum. Methods.* – 1971, 92. – P 137–140.