

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ ФІЗИКИ НАПІВПРОВІДНИКІВ

На правах рукопису

УДК 548.4;620.193.6

СИНГАЇВСЬКИЙ
Олександр Федорович



ОДЕРЖАННЯ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ ВЕЛИКИХ МОНОКРИСТАЛІВ
СУЛЬФІДУ КАДМІЮ З НИЗЬКИМ ВМІСТОМ МАКРОДЕФЕКТІВ

01.04.07 - фізика твердого тіла

А в т о р е ф е р а т
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата фізико-математичних наук

Київ - 1996



Науковий керівник:

Доктор фізико-математичних наук Г.С.Пекар

Науковий консультант:

Доктор фізико-математичних наук Н.О.Корсунська

Офіційні опоненти:

Доктор фізико-математичних наук,
професор Ю.В.Вороб'їов

Доктор фізико-математичних наук,
професор Г.А.Шепельський

Провідна організація: Інститут фізики НАН України

Захист відбудеться "26" січня 1996 року о 14 год. 15 хв. на засіданні Спеціалізованої ради К 50.07.02 при Інституті фізики напівпровідників НАН України (252028 Київ-28, пр. Науки, 45).

З дисертацією можна ознайомитися у науковій бібліотеці Інституту фізики напівпровідників НАН України.

Відгуки на автореферат у двох примірниках просимо надсилати за адресою: 252028 Київ-28, пр. Науки, 45, Інститут фізики напівпровідників НАН України.

Автореферат розісланий "25" грудня 1995 р.

Вчений секретар Спеціалізованої ради
кандидат фіз.-мат. наук

Рудько Г.Ю.

ДВ-33.801

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Коротка анотація. Дисертація є комплексним дослідженням у галузі фізики твердого тіла і містить у собі:

а) розробку методу одержання об'ємних монокристалів сульфіді кадмію з унікально високим для цього матеріалу ступенем досконалості кристалічної ґратки (зниженою густиною дислокацій, включень другої фази, пор, тощо) та високою оптичною міцністю;

б) розробку та реалізацію фізичних методів характеристики кристалів, в число яких входять оригінальні методики вимірювання оптичної міцності твердих тіл та визначення ступеня однорідності розподілу інтенсивності їх люмінесценції;

в) встановлення фізичної природи ряду явищ (аномального розподілу інтенсивності полос "крайової" фотолюмінесценції, формування анізотропії електропровідності під дією електричного поля, безактиваційного руху донорів під дією ультразвуку, тощо), пов'язаних з макродефектами кристалічної структури та рухомими точковими дефектами; проведення таких досліджень стало можливим завдяки наявності кристалів CdS з відносно малим вмістом структурних дефектів.

Результати проведених досліджень та розробок становлять науковий інтерес, пов'язаний з встановленням механізмів фізичних процесів, які вивчалися у роботі, та створенням нових експериментальних методик, а також практичний інтерес, оскільки можуть бути застосованими при одержанні високодосконалих монокристалічних матеріалів групи A^2B^6 , а також при розробці методів тестування кристалів цих матеріалів, які призначені для використання

як активні та пасивні елементи приладів квантової електроніки.

Актуальність теми. Протягом багатьох років монокристали сульфїду кадмію правили за досить зручний та інформативний "модельний" об'єкт для досліджень ряду процесів, які протікають в твердому тілі. До їх числа відносяться процеси пов'язані з взаємодією кристалів з різного роду випромінюванням (процеси генерації та рекомбінації носіїв, тощо). Важливе місце у таких дослідженнях займали роботи по вивченню тієї ролі, яку у таких процесах відіграють недосконалості кристалічної ґратки, насамперед, точкові дефекти і їх комплекси, та, у меншій мірі, дислокації, включення другої фази, та ін. Крім того, завдяки багатьом унікальним особливостям (наприклад, таким, як висока фоточутливість та високий квантовий вихід люмінесценції) ці монокристали знайшли своє практичне застосування при створенні датчиків різного роду випромінювань, люмінофорів, тощо. В останні роки з'явилася найновіша галузь використання сульфїду кадмію (та інших сполук A^2B^6) - як робочих елементів лазерів з електронним збудженням.

У той же час, протягом останніх 10 - 15 років як фахівці, що вивчають фізичні процеси, які відбуваються у сульфїді кадмію і пов'язані з дефектами його кристалічної структури, так і спеціалісти, що використовують цей матеріал для створення приладів квантової електроніки почали відчувати великі труднощі. Ці труднощі були зумовлені тим, що незважаючи на значні зусилля, ніяк не вдавалося усунути чи не найголовнішу ваду великих монокристалів сульфїду кадмію - значний вміст дислокацій та включень другої фази у кристалах, густину яких не можна було знизити менше $5 \cdot 10^4 - 10^5 \text{ см}^{-2}$. Наявність такого вмісту макродефектів може бути однією з причин, що не дозволила покращити параметри приладів (наприклад, збільшити

ефективність генерації лазерів з електронним збудженням, їх строк служби, тощо). Значний вміст макродефектів може заважати з'ясуванню механізмів багатьох фізичних процесів, пов'язаних з макродефектами (зрозуміло, наскільки важко вивчати вплив дислокацій на певний процес, якщо у наявності немає кристалів з вмістом цих дефектів нижче $5 \cdot 10^4 - 10^5 \text{ см}^{-2}$).

Вказане вище зумовлює актуальність теми даної роботи, в результаті виконання якої передбачалося: одержати монокристали сульфїду кадмію з набагато нижчим, порівняно з тим, що був одержаний раніше, вмістом ростових макродефектів і виявити вплив макродефектів (у широкому діапазоні зміни їх концентрації) на деякі електричні та оптичні властивості матеріалу, встановити механізми відповідних фізичних процесів, та, кінець кінцем, відкрити шляхи для подальшого поліпшення параметрів і розширення номенклатури приладів і елементів створюваних на основі сполук групи A^2B^6 .

Мета та завдання роботи. Головною метою дисертаційної роботи було встановлення фізичної природи ряду процесів, що протікають в твердих тілах і пов'язаних з наявністю в них макродефектів та рухомих точкових дефектів (на прикладі об'ємних монокристалів сульфїду кадмію).

У відповідності до поставленої мети досліджень у роботі розв'язувалися такі завдання:

1. Розробити новий технологічний метод вирощування великих монокристалів сульфїду кадмію, що давав би змогу отримати матеріал з набагато нижчим, порівняно з тим, що був одержаний ким-небудь раніше, вмістом ростових макродефектів кристалічної ґратки (насамперед, дислокацій і включень другої фази).

2. Розробити надійні експрес методики діагностики (визначення

оптичної міцності, однородності електрофізичних та оптичних властивостей); провести детальну характеристику фізичних властивостей отриманого матеріалу, а також, для порівняння, найбільш досконалих монокристалів сульфіді кадмію, що вирощувались раніше розвинутими технологічними методами.

3. Визначити природу та механізми фізичних процесів, пов'язаних з наявністю у кристалах макродефектів (аномальне співвідношення інтенсивностей полос у спектрі "крайової" люмінесценції, формування анізотропії провідності під дією електричного поля, безактиваційний рух донорів під дією імпульсного ультразвуку), а також з'ясувати, на основі цих досліджень, можливості тестування кристалів при їх практичному використанні.

Наукова новизна роботи. 1. В результаті комплексних досліджень механізмів впливу макродефектів кристалічної ґратки на ряд оптичних та електричних властивостей твердих тіл (на прикладі сульфіді кадмію):

- показано, що аномальне співвідношення інтенсивності полос "крайової" фотолюмінесценції зумовлене поглинанням випромінювання короткохвильової частини спектру фотолюмінесценції в кристалі; у свою чергу, збільшення поглинання пов'язане з наявністю в кристалі заряджених донорів, що призводить до зміни форми краю фундаментального поглинання;

- у високоомних кристалах до такого аномального співвідношення інтенсивності фотолюмінесценції призводить наявність у кристалах низькоомних включень - декорованих донорами дислокацій;

- показано, що наявність таких дислокацій може зумовлювати формування анізотропії провідності кристалів під дією електричного поля;

- виявлено новий ефект безактиваційного скиду донорів зі стоків (включень, декорованих дислокацій, тощо) під дією потужних імпульсів ультразвуку.

2. Розроблено дві нові експериментальні методики діагностики монокристалів (вимірювання оптичної міцності та ступеня однорідності поверхневого розподілу інтенсивності люмінесценції).

Практична цінність роботи.

1. Розроблено принципово новий технологічний метод одержання об'ємних монокристалів халькогенідів кадмію з низьким вмістом макродефектів, високою оптичною міцністю та який включає процес "зв'язування" надлишкового компоненту (кадмію) за допомогою спеціально підібраних хімічних сполук, які не легують вирощуваний кристал. Наявність такого високодосконалого (порівняно з одержанням раніше) матеріалу відкриває шляхи для подальшого вдосконалення та розширення номенклатури приладів на основі сполук групи A^2B^6 , зокрема для покращення генераційних параметрів та збільшення строку служби лазерів із збудженням електронним пучком.

2. Вироблено рекомендації по використанню результатів проведених фізичних досліджень для тестування монокристалів, що призначені для використання як робочі елементи приладів квантової електроніки.

Положення, що виносяться на захист:

1. Фізичне обґрунтування та реалізація методу одержання шляхом "вільного" росту з газової фази монокристалів сульфід кадмію з низькою густиною макродефектів і, як наслідок цього, унікально високою оптичною міцністю (пороговою густиною потужності руйнування кристалів оптичним випромінюванням $300 - 800 \text{ Мвт/см}^2$).

2. Розробка та експериментальна реалізація двох оригінальних методик діагностики - одноімпульсного методу вимірювання оптичної міцності (основаного на співставленні форми імпульсів руйнуючого оптичного випромінювання, які падають на кристал та проходять крізь нього) та методу визначення ступеня однорідності поверхневого розподілу інтенсивності люмінесценції (основаної на одержанні зображення поверхні зразка, що випромінює люмінесцентне світіння, в аксонометричній проекції на екрані осцилографа).

3. Результати фізичних досліджень по впливу вмісту макродефектів та рухомих точкових дефектів на електричні та оптичні властивості сульфїду кадмію, включаючи:

- виявлення механізму аномального розподілу інтенсивності полос "крайової" люмінесценції монокристалів сульфїду кадмію;

- виявлення механізму формування анізотропії електропровідності монокристалів сульфїду кадмію під дією електричного поля;

- виявлення механізму безактиваційного процесу зменшення фотопровідності кристалів під дією ультразвуку;

- виявлення впливу концентрації включень другої фази на величину порога руйнування монокристалів під дією потужного оптичного випомінювання.

Ступінь достовірності. Достовірність одержаних результатів фізичних досліджень та головних висновків підтверджується додержанням необхідних вимог до метрологічного забезпечення дослідів та обробки їх результатів, погодженістю між розробленими модельними уявленнями та експериментальними даними. Вірогідність приведеного в дисертації результату технологічної розробки обумовлена тим, що висновки про властивості монокристалів, одержані

них за допомогою розробленого методу, були підтверджені фахівцями, що працюють в різних відділах ІФН НАН України, наукових та промислових установах Москви та Фрязіно. Високу оцінку згаданим монокристалом надано спеціалістами однієї з ведучих аерокосмічних фірм США.

Апробація роботи. Основні результати роботи доповідалися на

III Всесоюзній конференції по фізичним основам надійності та деградації напівпровідникових приладів (м. Кишинів, 1991 р.); III Всесоюзній конференції по матеріалознавству халькогенідних напівпровідників (м. Чернівці, 1991 р.); IV Всесоюзній конференції по застосуванню лазерів у технології та системах передачі і обробки інформації (м. Київ, 1991 р.); II Українській конференції по матеріалознавству та фізиці напівпровідникових фаз змінного складу (м. Ніжин, 1993); I Міжнародній конференції по матеріалознавству халькогенідних та алмазоподібних напівпровідників (м. Чернівці, 1994 р.); XIII Міжнародній конференції по шуму в фізичних системах та $1/f$ флуктуаціям (м. Паланга, 1995); Міжнародних конференціях SPIE по оптичній діагностиці матеріалів та приладів для опто-, мікро- та квантової електроніки (м. Київ, 1993, 1995 рр.).

Публікації. За матеріалами дисертації отримано один патент та опубліковано 12 друкованих робіт, список яких наведено у кінці реферату.

Структура та обсяг дисертаційної роботи. Дисертація складається з вступу, чотирьох глав, висновків та списку літератури з 107 назв. Вона викладена на 103 сторінках, які містять друкований текст, 25 ілюстрацій і 2 таблиці.

Особистий внесок дисертанта. Автор дисертації: 1) провів всі

експериментальні фізичні дослідження, які описані в роботі; 2) запропонував та експериментально реалізував нову методику діагностики однорідності поверхневого розподілу люмінесценції; 3) вперше експериментально реалізував методику одноімпульсного вимірювання оптичної міцності; 4) у творчій співдружності з співавторами відповідних наукових робіт провів фізичну інтерпретацію виявлених ефектів та закономірностей, а також пояснення результатів технологічних експериментів.

КОРОТКИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обгрунтовані актуальність теми дисертації, викладено її мету, новизну, практичну цінність, а також основні наукові положення, які виносяться на захист, наведені дані, що стосуються апробації роботи і опублікування її основних матеріалів.

У першій главі проведено огляд літературних даних. Проаналізовано характер залежності вмісту та структури макродефектів в об'ємних монокристалах сульфіді кадмію від методу їх одержання. Зроблено висновок, що до цього часу найбільш досконалі великі кристали сполук групи A^2B^6 (з густиною дислокацій $5 \cdot 10^4 - 10^5 \text{ см}^{-2}$) вдавалося одержувати методом "вільного" росту з газової фази (кристал на протязі всього процесу вирощування не контактує з елементами технологічної оснастки). В той же час, об'ємі монокристали сульфіді кадмію, незалежно від методу їх вирощування, містять включення металічного кадмію, які утворилися в процесі коагуляції надлишкового кадмію при охолодженні кристалу. Це приводить до наявності в кристалах механічних напружень, збільшення густини дислокацій і, як наслідок, до зниження їх оптичної міцності та

погіршення ряду інших фізичних параметрів, що негативно впливає на вихідні параметри приладів квантової електроніки, в яких використовуються кристали A^2B^6 . Протягом останніх десятиріч для зв'язування надлишкового кадмію використовувалося декілька методів, найбільш плідний серед яких - збагачення кристалів сіркою безпосередньо в процесі вирощування. Було знайдено оптимальний надлишковий тиск парів сірки, при якому вирощувані монокристали мають істотно нижчий, порівняно з досягненим раніше, вміст ростових макродефектів. Головні вади такої методики - низькі ступінь однорідності та відтворюваність характеристик одержуваних кристалів. Наскільки нам відомо, інших ідей, спрямованих на подальше вдосконалення параметрів кристалів, на момент початку виконання роботи не існувало.

В першій главі розглядається також проблема взаємозв'язку оптичних і електричних параметрів кристалів сульфиду кадмію з вмістом та коцентрацією макродефектів. Було показано, що дислокації, особливо декоровані донорами, можуть істотно впливати на деякі електричні та оптичні характеристики кристалів, як то: фото- та електропровідність, форму спектрів поглинання та фото- і катодолюмінесценції, квантовий вихід люмінесценції, тощо. Однак, при дослідженні впливу на характеристики кристалів дислокацій, останні, у більшості випадків, вводилися штучно і в великій кількості, що могло призводити до розтріскування кристалів і появи інших побічних ефектів. В той же час вплив ростових макродефектів на фотоелектричні, оптичні та інші характеристики кристалів майже не вивчався. Для цього потрібні були монокристали, вирощені у такий спосіб, щоб густина ростових макродефектів та точкових дефектів в них охоплювала широкий діапазон, наприклад, нижня межа густини дисло-

кацій становила 10 - 100 см².

Наприкінці глави перелічено головні задачі дисертації, які сформульовано на підставі аналізу наукових результатів, що були описані в літературі.

У другій главі описано принципово нову, незвичайну по суті і просту в реалізації методику одержання великих монокристалів сульфїду кадмію з низьким вмістом макродефектів. Ця методика полягає в тому, що при вирощуванні кристалу в зону росту додатково вводять певну хімічну речовину, яка: 1) має набагато вищу температуру плавлення, ніж температура випаровування сульфїду кадмію при вирощуванні; 2) при цій температурі не розкладається і не реагує ні з вихідним матеріалом, ні з матеріалом технологічної оснастки; 3) зв'язує надлишковий кадмій, утворюючи з ним стійкі хімічні сполуки. Зазначимо, що використані речовини безпосередньо з кадмієм не реагують, проте реагують з оксидом кадмію, який є одним з основних продуктів реакцій за участю кисню, що неконтрольовано протікають при вирощуванні кристала. За допомогою мас-спектрометричного аналізу було встановлено, що вирощувані кристали A-CdS не легуються в процесі росту елементами, які складають хімічні сполуки, введені в зону росту при одержанні кристалів. Наведемо основні характеристики кристалів сульфїду кадмію, одержаних у такий спосіб (далі, для зручності, ми будемо називати цей матеріал "A-CdS").

1. Порівняння характеристик, пов'язаних із ступенем досконалості кристалічної структури для найбільш досконалих кристалів, одержаних з різних джерел, показало, що* приблизно на 1 - 2 порядки величини менша, ніж в кращих із зразків, одержаних нами з інших лабораторій та установ, або коли-небудь описаних в літературі. В

*
густина дислокацій в кристалах A-CdS.

кристалах А-CdS густина дислокацій становить $5 \cdot 10^2 - 10^3$ см⁻². Ці кристали мають приблизно в стільки ж разів менше включень (тобто $10 - 100$ см⁻² і мають більшу мікротвердість за Віккерсом (до 87 кг/мм²).

2. Найбільш цікавими виявилися дані, одержані при дослідженні оптичної міцності монокристалів А-CdS. Її величину оцінювали по пороговій густині потужності $J_{\text{пор}}$ оптичного руйнування монокристалів. Як показали виміри, величина $J_{\text{пор}}$ для монокристалів А-CdS на $1 - 1,5$ порядки більша, ніж в найкращих об'ємних зразках CdS, будь-коли одержуваних раніше, і становить приблизно $300 - 800$ Мвт/см². Така величина $J_{\text{пор}}$ є порівняльною з величиною, що характеризує ZnSe - оптично міцний матеріал, з якого, зокрема, виготовляють вікна для CO₂-лазерів.

3. Як показали виміри, проведені за допомогою розробленого нами фотолюмінесцентного методу, в кристалах А-CdS кількість ділянок поверхні (площиною ≈ 3 мм²), які містять області з різною концентрацією вільних електронів, є в $5 - 6$ разів меншою, ніж в "контрольних" кристалах CdS. Це свідчить про більш високу ступінь однорідності матеріалу А-CdS.

4. Смуга фотолюмінесценції з $\lambda_{\text{max}} \approx 600$ нм, яку пов'язують з випромінювальною рекомбінацією за участю комплексів, що містять іони міжвузлового кадмію, в кристалах А-CdS або має нижчу інтенсивність, порівняно з відповідною смугою в контрольних кристалах CdS, або зовсім не реєструється. Таким чином вміст міжвузлового кадмію в кристалах А-CdS є меншим, ніж в контрольних кристалах CdS.

5. У так званій області прозорості величина поглинання в кристалах А-CdS є нижчою, ніж в контрольних кристалах CdS, що свідчить про менший вміст в таких кристалах крупномасштабних порушень періодичного потенціалу кристалічної ґратки (включень, дис-

локацій, пор, двійників, тощо). Крім того спад поглинання в області урбахівського краю в $A-CdS$ є більш різким, ніж в CdS , що можна віднести на рахунок меншого вмісту в $A-CdS$ точкових дефектів та/або менших механічних напружень.

Зазначимо, що велика оптична міцність (хоча сам по собі цей результат є унікальним) не повинна викликати подив, оскільки, згідно з літературними даними, руйнування монокристалів A^2B^6 оптичним випромінюванням є пов'язаним з поглинанням останнього на преципітатах і на скупченнях дислокацій, яке кінець кінцем приводить до локального розігріву і пошкодження кристала.

У третій главі приведено результати досліджень по впливу ростових макродефектів і рухомих точкових дефектів на фотоелектричні та оптичні властивості об'ємних монокристалів сульфїду кадмію. До таких ефектів, які вивчалися в роботі, відносяться: ефект аномального співвідношення інтенсивностей полос "крайової" люмінесценції, коли інтенсивність фононних повторень перевищує інтенсивність нуль-фононної полоси; ефект формування анізотропії провідності під дією електричного поля та ефект безактиваційного руху дефектів під дією імпульсного ультразвуку.

1. Ефект аномального співвідношення інтенсивностей полос "крайової" люмінесценції полягає в тому, що інтенсивність фононних повторень перевищує інтенсивність нуль-фононної полоси. Цей ефект спостерігається в багатьох об'ємних монокристалах сульфїду кадмію і раніше пояснювався зміною електрон-фононної взаємодії або накладкою інших полос люмінесценції. На основі аналізу форми спектрів фотолюмінесценції при різних температурах, довжини шляху проходження випромінювання по кристалу, форми спектрів поглинання нами показано, що причиною аномального співвідношення інтенсивнос-

тей нуль-фононої лінії і фононих повторень в досліджуваних кристалах є поглинання короткохвильової частини фотолюмінесценції кристалом. Виявлено, що така аномальність тим більша, чим більший вміст в кристалах дислокацій (зазначимо, що в кристалах А-CdS цей ефект проявлявся лише після спеціальної їх обробки, яка призводила до збільшення густини дислокацій). На основі аналізу форми спектрів поглинання, залежності форми спектрів фотолюмінесценції від питомого опору кристалів, інтенсивності збудження, а також амплітудно-частотних характеристик фотопровідності показано, що аномальна форма спектрів "крайової" люмінесценції обумовлена поглинанням люмінесцентного випромінювання декорованими дислокаціями. Обгрунтовано, що кристали з аномальним розподілом інтенсивності полос "крайової" люмінесценції недоцільно використовувати як робочі елементи ряду приладів квантової електроніки.

2. Досліджено механізм формування анізотропії провідності кристалів сульфиду кадмію під дією електричного поля. При прикладенні до кристалу електричного поля (в області температур 300-350 К) його провідність у напрямку поля росте з часом і досягає насичення. При цьому провідність у напрямку перпендикулярному до прикладеної напруги (що вимірюється при низьких напругах) залишається незмінною. Цей ефект є термоактивованим. Стан з анізотропією провідності зникає при нагріві кристалу до 400 К. На основі аналізу вольт-амперних та амплітудно-частотних характеристик фотоструму показано, що це явище характерне тільки для кристалів, які неоднорідні за опором і містять низькоомні ділянки, розділені тонкими високоомними проміжками. Другою необхідною умовою формування анізотропії провідності є присутність в кристалі рухомих донорів. Про це свідчать такі факти: ефект має місце лише в тих крис-

талах, де спостерігається дрейф донорів в електричному полі; характерний час формування анізотропії провідності близький до часу формування високоомної області в прианодній частині кристалу внаслідок дрейфу донорів; режими термічного руйнування анізотропії провідності (температура та час процесу) співпадають з відповідними характеристиками процесу релаксації зміни провідності кристалу в прианодній та прикатодній областях, обумовленої дрейфом донорів. Аналіз вольт-амперних характеристик показує, що після формування анізотропії провідності в високоомних проміжках протікають струми подвійної інжекції. Це приводить до зменшення опору цих проміжків і виникнення внаслідок цього підвищеної провідності у напрямку поля. Таким чином, процес формування анізотропії провідності - це процес формування умов для протікання струмів подвійної інжекції. Такі умови створюються в результаті утворення тонких ізолюючих шарів в прианодних частинах високоомних областей внаслідок дрейфу донорів. Як свідчить залежність ефекту від густини дислокацій, низькоомними ділянками в кристалах, імовірно, є дислокації, декоровані донорами. В монокристалах $A-CdS$ анізотропія провідності формується лише за умов значного штучного розмноження дислокацій.

3. Виявлено новий ефект - безактиваційний рух донорів під дією імпульсного ультразвуку. Встановлено, що за час збудження в кристалі цугу ультразвукових імпульсів (приблизно 10^{-5} с) відбувається значне зниження фотопровідності зразків. Такий ефект спостерігається при обробці ультразвуком як при 300, так і при 77 К. На основі аналізу термостимульованої провідності встановлено, що зменшення провідності супроводжується зменшенням концентрації мілких донорів. Показано, що вказаний ефект є оборотним - відновлення початкового стану відбувається за кілька годин при 300 К. Енергія активації процесу

відновлення співпадає з енергією активації дифузії донорів. Таким чином, причиною зменшення провідності є зменшення концентрації мілких донорів. Встановлено, що величина ефекту залежить від вмісту дислокацій в кристалі. Обґрунтовано, що причиною цього є збирання донорів на заряджені дислокації за рахунок їх коливання під дією ультразвуку. Враховуючи короткий час протікання процесу як при 300, так і при 77 К, зроблено висновок, що ефект не може бути термоактиваційним.

У четвертій главі приводиться опис двох розроблених нами оригінальних експериментальних методик діагностики кристалів:

1. Одноімпульсний метод вимірювання оптичної міцності матеріалів, оснований на апаратному порівнянні форми імпульсів руйнуючого оптичного випромінювання (джерелом якого був рубіновий лазер), які падають на кристал та проходять крізь нього. В момент початку руйнування матеріалу відбувається оптична ерозія поверхні зразка, що приводить до різкого росту поглинання оптичного випромінювання. Таким чином, якщо на X-вхід осцилографа подати сигнал, що повторює форму імпульсу випромінювання, що падає на кристал, а на Y-вхід - сигнал імпульсу, який пройшов крізь кристал, то на екрані отримаємо лінію, форма якої в момент початку руйнування матеріалу відхиляється від лінійності. По положенню такого відхилення (при наявності відповідної калібровки) можна знайти величину порогової густини потужності руйнування матеріалу. Основні переваги розробленого методу: відсутність потреби стабілізації енергії випромінювання лазера; одержання результату при опромінюванні зразка лише одним імпульсом, що дозволяє досліджувати однорідність оптичної міцності матеріалу; простота використання та надійність результатів.

2. Метод досліджень однорідності люмінесценції матеріалу, оснований на отриманні телевізійного зображення поверхні зразка, що випромінює люмінесцентне світіння і наступної обробки телевізійного сигналу у такий спосіб, щоб перенести це зображення на екран осцилографа в аксонометричній проекції. Для отримання аксонометричної проекції зображення ми використали аналоговий суматор, що дозволяв обробляти телевізійний сигнал і подавати на Y-вхід осцилографа суму відеосигналу з сигналом кадрової розгортки, а на X-вхід - суму відеосигналу з сигналом строчної розгортки. На відміну від раніш існуючих методів, такий підхід дозволяє отримати розподіл інтенсивності люмінесценції як усього об'єкту, так і окремих його ділянок, а також вимірювати абсолютне значення квантового виходу люмінесценції (при наявності еталонного джерела випромінювання).

ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ВИСНОВКИ

1. Фізично обгрунтовано та реалізовано метод одержання шляхом "вільного" росту з газової фази монокристалів сульфід кадмію з низькою густиною макродефектів (дислокацій, включень другої фази, пор) і, як наслідок цього, - унікально високою оптичною міцністю (величина порогової густини потужності руйнування кристалів оптичним випромінюванням становить 300 - 800 Мвт/см²).

2. Розроблено та експериментально реалізовано дві оригінальні методики діагностики - одноімпульсний метод вимірювання оптичної міцності (оснований на співставленні форми імпульсів руйнуючого оптичного випромінювання, які падають на кристал та проходять крізь нього) та метод визначення ступеня однорідності поверхневого розподі-

лу інтенсивності люмінесценції (оснований на одержанні зображення поверхні зразка, що випромінює люмінесцентне світіння, в аксонометричній проекції на екрані осцилографа).

3. Виявлено механізми ряду фізичних процесів, пов'язаних з вмістом в монокристалах сульфїду кадмію макродефектів та рухомих точкових дефектів, а саме:

- виявлено, що аномальний розподіл інтенсивності полос "крайової" люмінесценції монокристалів сульфїду кадмію є пов'язаним із збільшенням поглинання кристалами люмінесценції у короткохвильовій частині спектру;

- показано, що формування анізотропії електропровідності монокристалів сульфїду кадмію під дією електричного поля є пов'язаним з неоднорідністю кристалів за опором;

- знайдено, що безактиваційне зниження фотопровідності кристалів під дією ультразвуку відбувається завдяки збиранню донорів дислокаціями, що коливаються;

- виявлено, що зростання концентрації включень другої фази призводить до зниження величини порога руйнування монокристалів під дією потужнього оптичного випоміювання.

3. Вироблено рекомендації по використанню результатів проведених фізичних досліджень для тестування монокристалів, що призначені для використання як робочі елементи приладів квантової електроніки.

ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ДИСЕРТАЦІЇ ОПУБЛІКОВАНІ В РОБОТАХ:

1. Климова Н.В., Корсунская Н.Е., Маркевич И.В., Пекарь Г.С.,

Сингаевский А.Ф. Способ выращивания фоточувствительных монокристаллов халькогенидов кадмия методом сублимации. - Патент России № 1831894. - 13.11.1992.

2. Корсунская Н.Е., Кулиш Н.Р., Пекарь Г.С., Сингаевский А.Ф. Одноимпульсный метод определения порога оптического разрушения материалов и его применение при исследовании монокристаллов CdS // Квантовая электроника. - Вып.44. - Киев. - 1993. - С. 74-77.

3. Klimova N.V., Korsunskaya N.E., Markevich I.V., Pekar G.S., Singaevsky A.F. Large CdS single crystals with a high optical strength // Material Science & Engineering B. - v.34. - 1995. - P. 12-17.

4. Дроздова И.А., Ембергенов Б.Е., Корсунская Н.Е., Маркевич И.В., Сингаевский А.Ф. Механизм образования проводящих каналов в кристаллах CdS под действием электрического поля // ФТП. - 1995. - Т.29. - №3. - С.536-542.

5. Корсунская Н.Е., Кулиш Н.Р., Пекарь Г.С., Сингаевский А.Ф. Исследование процессов деградации и оптической прочности монокристаллов CdS, используемых в лазерных электронно-лучевых приборах // Тез. докл. III Всесоюзн. конф. "Физические основы надежности и деградации полупроводниковых приборов". - Кишинев. - 1991. - С. 74.

6. Климова Н.В., Корсунская Н.Е., Маркевич И.В., Пекарь Г.С., Сингаевский А.Ф. Получение монокристаллов халькогенидов кадмия с повышенной оптической прочностью // Тез. докл. III Всесоюзн. научно-техн. конф. "Материаловедение халькогенидных полупроводников". - Черновцы. - 1991. - Ч.1. - С. 153.

7. Корсунская Н.Е., Пекарь Г.С., Сингаевский А.Ф. Влияние лазерного излучения на дефектную структуру монокристаллов типа

A^2B^6 , используемых в качестве активных элементов лазеров с электронной накачкой // Тез. докл. IV Всесоюз. конф. "Применение лазеров в технологии и системах передачи и обработки информации". - Киев. - 1991. - С. 98-99.

8. Климова Н.В., Корсунская Н.Е., Маркевич И.В., Пекарь Г.С., Сингаевский А.Ф. Выращивание крупных монокристаллов халькогенидов кадмия с низкой плотностью дислокаций и включений второй фазы // Тез. докл. II Украинской конф. "Материаловедение и физика полупроводниковых фаз переменного состава". - Нежин, - 1993. - Ч.1. - С. 85-86.

9. Korsunskaya N.E., Kulish N.R., Pekar G.S., Singaevsky A.F. Express method for optical strength diagnostics in transparent dielectrics and semiconductors // Proc. SPIE. - v.2113. - 1993. - P. 164-168.

10. Джумаев Б.Р., Корсунская Н.Е., Пекарь Г.С., Сингаевский А.Ф., Ничий С.В. Механизмы процессов образования и перераспределения дефектов в полупроводниках A^2B^6 под действием импульсного лазерного излучения // Тез. докл. I международной конф. "Материаловедение халькогенидных и алмазоподобных полупроводников". - Черновцы. - 1994. - Ч.2. - С. 166.

11. Lukyanchikova N.B., Garbar N.P., Petrichuk M.V., Pekar G.S., Singaevsky A.F. Noise Studies in High-Perfect Bulk Cadmium Chalcogenide Single Crystals // Noise in Physical Systems and 1/f Fluctuations / Ed. V.Bareikis and R.Katilius. - World Scientific. - Singapore-New Jersey-London-Hong Kong. - 1995. - P.303-306.

12. Singaevsky A.F., Pekar G.S. Luminescent Express Method for Diagnostics of Inhomogeneities in Semiconductors // Proc. SPIE. - v.2648. - 1995. - P. 357-360.

SUMMARY

Singaevsky A.F. Obtaining and study of large CdS single crystals with a low contamination of microdefects.

The physics and mathematics candidate thesis on speciality 01.04.07 - Solid State Physics, Institute of Semiconductors Physics, National Academy of Sciences of Ukraine, Kiev, 1996.

The thesis presents the results of complex research in the field of solid state physics and includes:

(i) development of the method for obtaining the bulk CdS single crystals with an uniquely high (for this material) level of lattice perfection (low densities of dislocations and second-phase inclusions, etc.) and high optical strength;

(ii) development and realization of physical methods for crystal characterization, among them are the new one-pulsed method for measuring the optical strength of solids and the original method for determining the surface distribution of luminescence intensity;

(iii) establishment of physical nature of some effects (anomalous distribution of intensity of "edge" photoluminescence bands, anisotropy of the electrical conductivity formed under the electric field action, non-activating transfer of donors under the ultrasonic action) which effects are connected with macrodefects of the crystal lattice and with mobile point defects; such investigations have become possible owing to the availability of CdS crystals with comparatively low contamination of structure defects.

The results described in the thesis are of scientific interest (due to establishment of respective physical mechanisms and to development of new experimental methods) as well as of interest for practice because they

may be used when obtaining high-perfect single crystals of II-VI compounds as well as when testing materials intended for use as active and passive elements of quantum electronics devices.

АННОТАЦИЯ

Сингаевский А.Ф. Получение и исследование крупных монокристаллов сульфида кадмия с низким содержанием макродефектов.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 - Физика твердого тела, Институт физики полупроводников НАНУ, Киев, 1996.

Диссертация представляет собой комплексное исследование в области физики твердого тела и содержит:

а) разработку метода получения объемных монокристаллов сульфида кадмия с уникально высоким для этого материала степенью совершенства кристаллической решетки (пониженной плотностью дислокаций, включений второй фазы, пор и т.п.) и высокой оптической прочностью;

б) разработку и реализацию физических методов характеризации кристаллов, в число которых входят оригинальные методики измерения оптической прочности твердых тел и определения степени однородности распределения интенсивности их люминесценции;

в) установление физической природы ряда явлений (аномального распределения интенсивности полос "краевой" фотолюминесценции, формирование анизотропии электропроводности под действием электрического поля, безактивационного движения доноров под действием ультразвука), связанных с макродефектами

кристаллической структуры и подвижными точечными дефектами; проведение таких исследований стало возможным благодаря наличию кристаллов CdS с относительно низким содержанием структурных дефектов.

Результаты проведенных исследований и разработок представляют научный интерес, связанный с установлением механизмов физических процессов, которые изучались в работе, и созданием новых экспериментальных методик, а также практический интерес, поскольку могут быть использованы при получении высокосовершенных монокристаллических материалов группы A^2B^6 , а также при разработке методов тестирования кристаллов этих материалов, которые предназначены для использования в качестве активных и пассивных элементов приборов квантовой электроники.

Підписано до друку 19.12.95. Формат 60x84 1/16.
Папір друкар. Офсетний друк. Ум. друк. арк. 1,4.
Тираж 100 прим. Зам. 10296.

ДВПП ДКНТ , 252171 Київ 171, вул. Горького, 180.

AB33801

AB 33.801