

РЕФЕРАТ

роботи “Нові матеріали на основі телуридів кадмію, олова та свинцю для виготовлення оптоелектронних приладів”

(автори – Панчук О.Е., Фочук П.М., Фейчук П.І., Щербак Л.П., Савицький А.В., Никонюк Є.С., Цюцюра Д.І., Томашик З.Ф., Коваленко Н.О., Розачова О.І.)

ВСТУП. Напівпровідникові матеріали $A^{II}B^{VI}$ та $A^{IV}B^{VI}$ належать до найперспективніших у практичному відношенні напівпровідників, придатних для створення багатьох високоефективних конкурентоспроможних приладів різноманітного призначення: детекторів ІЧ-випромінювання в області $\lambda = 8-14$ мкм, електрооптичних модуляторів випромінювання потужних CO_2 -лазерів, детекторів жорсткого іонізуючого випромінювання, оптичних елементів ІЧ-апаратури (відрізні та інтерференційні фільтри, вікна, лінзи) та ін.

Фізико-хімічні властивості кристалів $A^{II}B^{VI}$ та $A^{IV}B^{VI}$ визначаються власними і домішковими точковими дефектами. Так, регулюючи в CdTe відхилення від стехіометрії (або вводячи домішки) навіть у кількостях *всього* 0,001-0,01%, можна змінювати не тільки тип провідності кристалу, але й його питому електропровідність в *мільярди* разів. Вагомо впливає і структурна досконалість матеріалу: так, кристали CdTe з густиною дислокацій $\sim 10^5$ см⁻² є непридатними для нарощування плівок $Cd_xHg_{1-x}Te$, а при 10^3-10^4 см⁻² – придатними. Управління складом і, відповідно, властивостями та структурою досліджуваних кристалів по праву можна вважати “створенням **нових матеріалів**”. Робота, яка подається, за своєю суттю є **інтердисциплінарною** (хімія+фізика+технологія) і полягає в дослідженні того, як зміна **хімічного складу** матеріалу, тобто зміна співвідношень компонентів в мікромасштабі, на атомному рівні (відхилення від стехіометрії) чи введення домішок (легування) і структурна досконалість матеріалів (вихідний розплав, синтезований монокристал) впливають на їх **фізичні властивості**.

Це стимулювало проведення досліджень зі створення єдиної картини дефектоутворення, яка б враховувала як власні, так і домішкові точкові дефекти, дозволяючи цілеспрямовано керувати властивостями кристалів телуридів елементів другої і четвертої груп елементів таблиці Менделєєва.

Зазначимо, що на початку наших досліджень (кінець 50-х – початок 60-х років ХХ століття) у світовій науково-технічній літературі *взагалі* не було даних про розробку способів цілеспрямованого керування властивостями таких складних напівпровідників, як CdTe. Саме це не дозволяло розробити технологію отримання достатньо великих і досконалих монокристалів CdTe з заданими характеристиками, стабільними в широкій області температур, що в першу чергу необхідно для розробки і виготовлення високоефективних приладів.

МЕТА роботи – *розробка наукових основ цілеспрямованого керування властивостями матеріалів у процесі виготовлення та організація їх виробництва*. Дослідження кристалів $A^{II}B^{VI}$ здійснювались на прикладі CdTe і споріднених твердих розчинів $Cd_xHg_{1-x}Te$ та $Cd_{1-x}Zn_xTe$, а кристалів $A^{IV}B^{VI}$ – на прикладі PbTe, SnTe, GeTe і відповідних твердих розчинів.

Основним питанням, яке вирішувалось на початковому етапі наукових досліджень, було встановлення взаємозв'язку між технологічними умовами отримання та регулювання складу кристалів з їх фізичними параметрами і досконалістю структури. На наступних етапах вирішувались питання встановлення загальних закономірностей взаємодії домішкових і власних точкових дефектів в монокристалах CdTe, визначення параметрів домішкового енергетичного спектру, стабілізації кристалічної ґратки, розробка способів керування властивостями отримуваних матеріалів та технології виготовлення монокристалів з потрібними властивостями. Заключним етапом мало бути співробітництво з промисловістю з впровадження розроблених матеріалів.

НАУКОВА НОВИЗНА

В результаті проведення систематичних комплексних досліджень технології і фізико-хімічних властивостей напівпровідників $A^{II}B^{VI}$ на прикладі CdTe і твердих розчинів $Cd_{1-x}Zn_xTe$ та $Cd_xHg_{1-x}Te$, а кристалів $A^{IV}B^{VI}$ – на прикладі PbTe, SnTe, GeTe і відповідних твердих розчинів *вперше встановлено низку загальних закономірностей, що становлять основу загального матеріалознавства складних напівпровідників*, властивості яких визначаються як власними, так і домішковими точковими дефектами, і створюють можливість цілеспрямованого керування властивостями таких матеріалів за допомогою контрольованого легування.

Паралельно з початку 70-х рр. проводились дослідження з розробки за замовленнями підприємств (переважно ВПК – військово-промислового комплексу) матеріалів для відповідних нових приладів та їх впровадження у виробництво. В той час роботи учасників теперішнього колективу (в основному, з Чернівецького державного університету та Чернівецької філії Інституту проблем матеріалознавства АН УРСР) не мали аналогів не тільки в Україні, але й у всьому Радянському Союзі і більшості країн світу (подібні розробки проводились тільки в США та Франції, але з ряду напрямків наша продукція за параметрами була досконалішою). Тоді дрібносерійне виробництво монокристалів CdTe в Чернівцях було в СРСР унікальним і безконкурентним – жодна наукова установа чи підприємство Радянського Союзу не могли створити і поставляти таку продукцію.

Основними науковими результатами даної роботи є наступні:

1. Розроблено адекватну експериментові систему рівнянь квазіхімічних реакцій дефектоутворення для CdTe і визначено ентальпійні та ентропійні члени їх констант рівноваги. В ході цієї 30-річної праці:

– вперше проведено систематичні дослідження температурних залежностей електричних властивостей монокристалів CdTe в умовах високотемпературної рівноваги точкових дефектів (ТД) при різних відхиленнях від стехіометрії (під тиском пари Cd або Te);

– вперше точно визначено температурні області домінування в повному рівнянні електронейтральності окремих ТД, в тому числі асоціатів власних та домішкових ТД у випадку легуваного матеріалу;

– вперше експериментально отримано нелінійні (з екстремумами) залежності концентрації електронів та дірок від температури в легуваних

зразках CdTe, що дозволило надійно обчислити термодинамічні параметри процесів утворення ряду ТД;

– вперше створено комп'ютерну програму універсального призначення для розрахунку вмісту власних та домішкових дефектів в CdTe як функції одночасно температури, тиску пари компонента та вмісту домішки, її енергії іонізації, що дозволяє прогнозувати електричні властивості матеріалів.

2. Розроблено наукову базу, що містить масив фізико-хімічних параметрів, які визначають створення нових матеріалів на основі легованого CdTe, для чого систематично вивчено взаємодію компонентів в системах CdTe–домішка. Переважна більшість (> 90-95%) результатів досліджень мають світовий пріоритет. Зокрема вивчено:

– фізико-хімічну взаємодію компонентів в системах CdTe–домішка (в тому числі вперше побудовано діаграми стану систем: CdTe–Cu (Ag, Au, In, Tl, Ge, Sn, Fe, Co, Mn);

– коефіцієнти дифузії, параметри розчинності (мікродіаграми стану зі сторони CdTe), величини коефіцієнтів сегрегації вказаних домішок як функцію температури та заданого тиском пари компонента відхилення від стехіометрії і отримано відповідні дифузійні рівняння;

– електричні властивості (стала Холла R_H , питома електропровідність σ , рухливість носіїв заряду μ_n) монокристалів, легованих окремими домішками в умовах високотемпературної (700-1200 К) рівноваги дефектів, що дозволило створити моделі дефектної структури ряду домішок в CdTe.

3. Вперше високотемпературними (до 1850 К) вимірюваннями електропровідності і термо-електрорушійної сили розплавів CdTe, CdTe–In (Ge, Sn) та $Cd_{1-x}Zn_xTe$ в динамічному та квазістатичному режимі:

– виявлена тонка структура процесів перебудови стану розплавів CdTe – в тому числі і легованих домішками III та IV груп; проведено вимірювання динамічної в'язкості розплавів CdTe, $Cd_{1-x}Zn_xTe$ ($x=0,05$ та $0,1$) та інших;

– виявлено явище післяплавлення в розплавах CdTe, $Cd_{1-x}Zn_xTe$, CdTe–In (Ge, Sn) та з'ясовано його кінетичну обумовленість;

– встановлено наявність стадій “передплавлення – плавлення – післяплавлення” при переході “тверде тіло–рідина” та “передкристалізація – кристалізація – пост-кристалізація” при переході “рідина – тверде тіло” для CdTe. **Наведені в п. 3 відомості носять конфіденційний характер, мають обмежений доступ (ДСК), деталі див. розділ 4 тому 2.1 роботи (с.84-145).**

4. Вперше вивчено фізичні механізми впливу контрольованого легування домішками Ge, Sn, Pb, Fe, Mn, Ni, Co, Cr та ін. на електрофізичні властивості монокристалів CdTe, отриманих різними методами, зокрема:

– встановлено основні загальні закономірності поведінки вказаних домішок у ґратці CdTe, визначено основні параметри домішкового енергетичного спектру, розроблено способи і технологічні режими отримання високоомних монокристалів CdTe і $Cd_{0,96}Zn_{0,04}Te$ із заданими характеристиками і параметрами, стабільними в широкій області температур;

– встановлено, що в CdTe при експлуатаційних температурах (300-400 К) система домішок не перебуває в стані термодинамічної рівноваги, що призводить до протікання релаксаційних процесів, пов'язаних з перетворенням

домішкових підсистем, а також обумовлює нестабільність електрофізичних властивостей кристалів в цій області температур;

- показано, що домішки Ge, Sn та Pb проявляють в CdTe стабілізуючу і компенсуючу дію, яка не залежить від концентрації і типу фонових домішок;

- встановлено наявність в CdTe взаємодії домішок через кристалічну ґратку при відносно невисоких концентраціях домішок ($\approx 10^{16} \text{ см}^{-3}$). Виявлено зумовлений цією взаємодією новий ефект стрибкоподібної зміни електричних властивостей кристалів CdTe:Ge (Sn), що відбувається при деяких критичних значеннях концентрації домішок ($N_{\text{Ge}} \approx 2 \div 3 \cdot 10^{16}$; $N_{\text{Sn}} \approx 7 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$), а кристали CdTe:Ge(Sn) переходять у напівізолюючий стан, в якому їх властивості визначаються глибокими рівнями ($E_{\text{V}} + 0,60 \div 0,65$, $E_{\text{C}} - 0,60 \div 0,90 \text{ eV}$) і не залежать від концентрації домішок Ge(Sn). Це зумовлено наявністю стійких комплексів типу $(\text{Ge}_{\text{Cd}} \text{V}_{\text{Cd}})^-$, $(\text{Sn}_{\text{Cd}} \text{V}_{\text{Cd}})^-$, які характеризуються великою енергією дисоціації.

- фотоелектричні властивості напівізолюючих монокристалів CdTe:Ge і CdTe:Sn визначаються двома типами центрів: швидкої (*s*) і повільної (*r*) рекомбінації. Визначені основні параметри *r*-центрів та встановлена дискретність домішкових рівнів, розташованих в областях $E_{\text{C}} - 0,10 \div E_{\text{C}} - 0,60$ і $E_{\text{V}} + 0,10 \div E_{\text{V}} + 0,60 \text{ eV}$;

- вперше встановлено, що домішкові атоми Fe, Co, Mn та Cr можуть перебувати в ґратці CdTe в різних станах (поодинокі втілення, комплекси, магнітні або немагнітні кластери) і проявляють стабілізуючу дію;

- встановлені закономірності релаксаційних змін електрофізичних характеристик при низьких температурах кристалів CdTe, легованих власними точковими дефектами та домішками Zn, Ag і Cu; показано, що релаксації мають гістерезисний характер і зумовлені перелокалізацією дефектів;

- в легованих кристалах CdTe ідентифіковані квазіфотохімічні реакції в системі дефектів, які супроводжуються формуванням (розпадом) донорно-акцепторних пар з участю власних донорів, що проявляється в квазірівноважних змінах як концентрації носіїв (залишкова провідність), так і їх рухливості.

Сукупність отриманих наукових результатів становить *наукові основи* нового напрямку матеріалознавства складних напівпровідників, властивості яких визначаються як власними, так і домішковими точковими дефектами, і дає можливість цілеспрямованого керування властивостями досліджуваних матеріалів за допомогою контрольованого легування.

5. Вперше в світі групою науковців Дрогобицького педагогічного інституту, до якої входив і співавтор даної роботи Д.І. Цюцюра:

- розроблені методи вирощування фоточутливих кристалів $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$, вивчені їх фізичні й хімічні властивості та досконалість кристалічної структури;

- обґрунтовані способи покращення досконалості отриманих кристалів шляхом їх обробки в атмосфері пари ртуті в умовах гідростатичного стискування;

- встановлено, що легування кристалів $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ цинком зміцнює їх структуру;

– у 1964 р. вперше у світовій практиці синтезовано новий матеріал $Zn_xHg_{1-x}Te$, який за деякими властивостями, зокрема, за мікротвердістю, переважає $Cd_xHg_{1-x}Te$.

6. В Інституті фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України (ІФН) упродовж 1985-2010 рр. проведено цикл досліджень фізико-хімічних закономірностей розчинення напівпровідникових матеріалів типу $A^{IV}B^{VI}$ в рідких активних середовищах. При цьому вперше:

– вивчено закономірності хімічного травлення монокристалів $CdTe$ та твердих розчинів $Cd_{1-x}Zn_xTe$, $Cd_xHg_{1-x}Te$ і $Cd_{1-x}Mn_xTe$ галогенвмісними (I_2 –розчинник) та галогенвиділяючими травниками HNO_3 (H_2O_2) – $HNaI$ –розчинник, де NaI – Cl , Br , I , а також розчинами систем H_2O_2 – H_2SO_4 (H_3PO_4 , HNO_3 , HCl), H_2O_2 – HNO_3 (HCl)–розчинник та $K_2Cr_2O_7$ – мінеральна кислота – розчинник;

– встановлено залежність характеру хімічного травлення монокристалів цих напівпровідників від кристалографічної орієнтації поверхні, легування, складу твердих розчинів, визначено вплив складу травильних композицій і технологічних параметрів хімічної обробки на шорсткість поверхні та її склад;

– оптимізовано склади травильних композицій для хіміко-динамічного і хіміко-механічного полірування монокристалів $CdTe$ та твердих розчинів на їх основі за даними понад 200 діаграм “склад травника – швидкість травлення”, результатами металографічного і профілографічного аналізів та даними визначення елементного складу поверхні після хімічної обробки.

7. В ході дослідження матеріалів для детектування іонізуючого випромінювання:

– розроблено метод фотостимульованої пасивуючої обробки поверхні кристалічних зразків $Cd_{1-x}Zn_xTe$;

– методом низькотемпературної фотолюмінесценції визначено вплив термічної обробки на дефектний склад кристалічної структури твердого розчину $Cd_{0,9}Zn_{0,1}Te:In$.

8. За аналогією до $CdTe$ та твердих розчинів на його основі для сполук типу $A^{IV}B^{VI}$ і їх похідних визначено фактори, які слід враховувати при керуванні їх структурою, механічними, кінетичними і термоелектричними властивостями і створенні потрібних твердих розчинів на їх основі. В плані розробки матеріалознавчих основ керування властивостями матеріалів $A^{IV}B^{VI}$:

– вперше на прикладі напівпровідникових сполук $A^{IV}B^{VI}$ з використанням механізму “контрольованих атомних дефектів” проведено комплексне дослідження основних закономірностей роздільного та сумісного впливу катіонного заміщення і відхилення від стехіометрії на їх структуру, кінетичні властивості та енергетичний спектр у потрібних системах $A^{IV}-X-B^{VI}$ (A^{IV} – Pb , Sn , Ge ; B^{VI} – Te ; X – Cu , Ag , Au , In , Ga , Cd , Sb , Bi , Mn , V);

– вперше визначено концентраційні і температурні інтервали існування фаз $A^{IV}B^{VI}$ у системах $A^{IV}-B^{VI}-X$, побудовано ізотерми розчинності та діаграми стану квазібінарних перерізів, що проходять через сполуки $A^{IV}B^{VI}$. Інтерпретовано експериментальні результати з позицій статистико-термодинамічного, атомного та зонного підходів, встановлено загальні закономірності, виявлено нові явища та ефекти;

– вперше в усіх системах в області малих концентрацій домішки виявлено новий фізичний ефект – концентраційні аномалії властивостей в області малого вмісту домішки (0,5-1,0 ат. %), наявність яких пов’язується з фазовими переходами перколяційного типу, що супроводжують перехід до домішкового континууму, та висловлено припущення про універсальний характер цих переходів і наявність процесів самоорганізації при критичних складах. На прикладі SnTe вперше виявлено аналогічні ефекти для дефектів, які спричиняють відхилення від стехіометрії, і показано, що вони визначають немонотонний характер залежностей фізичних властивостей від складу в областях гомогенності сильно нестехіометричних фаз;

– виявлена специфіка легування нестехіометричних фаз і показано, що наявність нестехіометричних вакансій призводить до появи нових у порівнянні з бездефектним кристалом механізмів розчинення домішок, та вперше спостерігався ефект впливу нестехіометричних вакансій на зарядові стани домішкових атомів індію, що призводить до аномальної залежності кінетичних властивостей від ступеня відхилення від стехіометрії та інші явища;

– вперше встановлено факт утворення нейтральних комплексів у твердих розчинах на основі сполук $A^{IV}B^{VI}$ і основні закономірності процесу. Вперше запропоновано принципово нові моделі валентної зони SnTe і SnTe:In, які враховують наявність в SnTe високої концентрації дефектів нестехіометрії та змінну валентність In;

– виявлено вплив домішок і нестехіометрії на кінетичні явища і процеси окиснення тонких плівок PbTe і SnTe і дано теоретичне обґрунтування результатів у рамках моделі, що враховує наявність різних сортів носіїв і поверхневих станів.

ПРАКТИЧНА ЗНАЧИМІСТЬ

Вперше в Україні та СРСР і частково у всьому світі в 1960-1990 рр. було розроблено та використано при впровадженні у виробництво різноманітних оптоелектронних приладів наукові засади та технологію отримання нелегованого та легovanого різними домішками монокристалічного CdTe і споріднених телуридів елементів II та IV груп періодичної системи.

Зокрема, в результаті досліджень, проведених групою науковців цієї колективної роботи, розроблено, запатентовано і вперше впроваджено у виробництво (підприємство “БелОМО”, п/с Г-4046) високоякісні:

– твердотільні та плівкові відрізаючі фільтри ІЧ випромінювання на основі CdTe діаметром 207-350 мм для прожекторів нічного бачення самохідної техніки спецпризначення, що дозволило зменшити дистанцію демаскування з 3000 до 500 м за рахунок збільшення крутизни спектральної характеристики з 0,39 (фільтр ИКС-970) до 0,94 (у 2,5 рази), зростання пропускання при $\lambda = 900$ нм до 80 % (у 3 рази);

– твердотільні ІЧ-фільтри з модифікованого CdTe для електронно-оптичних перетворювачів приладів розвідки машин спецпризначення з високими характеристиками (зокрема, покращення узгодження за спектром фільтра з прийомною апаратурою в 3 рази), які перевищують характеристики відомих на той час закордонних аналогів виробництва США і одночасно значно

дешевші у виготовленні (економічний ефект для апаратури спецпризначення не підраховується);

- розроблено матеріал для нового покоління електрооптичних приладів (п/с А-1129, Ленінград), що дало можливість створити макетні зразки світлокерованих оптоелектронних модуляторів, які належать до принципово нового класу оптоелектронних приладів;

- розроблено і запатентовано технологію отримання полікристалічного CdTe шляхом термообробки розплаву та кристалу в околі температури плавлення, придатного для створення гранульованого матеріалу, необхідного для напилювання однорідних плівок при виготовленні ІЧ-фільтрів (підприємство “БелОМО”, п/с Г-4046);

- створено і впроваджено у виробництво сучасну технологію виготовлення високоякісного матеріалу у вигляді зливків на основі CdTe діаметром 40-70 мм для виготовлення підкладок для нанесення епітаксійних плівок $Cd_xHg_{1-x}Te$ (КРТ), що входять до приймачів ІЧ-випромінювання в приладах апаратури спецпризначення для замовників спецобладнання (Науково-дослідний інститут прикладної фізики, Москва, Міноборонпром);

- розроблено альтернативні оригінальні способи і технологічні режими отримання напівізолюючих (питомий опір $\rho \sim 10^8-10^9$ Ом·см) монокристалів CdTe і $Cd_{0,96}Zn_{0,04}Te$, густина дислокацій в яких дорівнювала $(2-4) \cdot 10^4$ см⁻², а густина малокутових меж – $1-2$ см⁻¹, без двійників та мікронапруг; ці матеріали передані замовникам для виготовлення детекторів ІЧ-випромінювання в області $\lambda = 8-14$ мкм (НПО “Орион”, Москва, та Державний Інститут прикладної оптики, Казань, Міноборонпром);

- розроблено оригінальний спосіб вирощування масивних оптичних монокристалів CdTe з низьким поглинанням випромінювання ($\alpha = 2-3 \cdot 10^{-3}$ см⁻¹ при $\lambda = 10,6$ мкм) та низькими діелектричними втратами ($\text{tg } \delta = 1,6 \cdot 10^{-3}$ на частотах 30-100 МГц), які витримують без примусового охолодження неперервне випромінювання потужних CO₂ лазерів густиною 2-7 кВт/см² при діаметрі променя 1-2 мм; на основі вищезазначеного матеріалу розроблено і поставлено замовникам кристали розміром 10×10×50 мм³ для виготовлення електрооптичних модуляторів випромінювання вказаних CO₂-лазерів (ЦКБ “Геофізика”, Москва, Міноборонпром);

- розроблено та впроваджено у промислове виробництво (ЛОМО, 1984): технологію виготовлення оптичних кристалів CdTe для елементів ІЧ-апаратури (ИКС-29, ИКС-30 та ін.), розроблено технічні умови на матеріал для інтерференційних фільтрів (область $\lambda = 15-25$ мкм), які характеризуються більшим на 15-20 % коефіцієнтом пропускання порівняно з існуючими аналогами і підвищують на 20 % роздільну здатність ІЧ-приладів та їх фотометричну точність. За параметрами ці фільтри не поступаються кращим зарубіжним зразкам, а за величиною фону у зоні гасіння переважають їх;

- розроблено методику іскрової обробки контактних площадок в літєвій плазмі, яка дозволяє проводити надійні низькотемпературні вимірювання з метою встановлення параметрів дефектів. Термообробка з самоочищенням пластин $Cd_{1-x}Zn_xTe$ суттєво збільшує вихід матеріалу відрізаючих фільтрів з високим пропусканням (до 65 %, без просвітлення);

– створено цілу серію нових бром- та іодвиділяючих травильних композицій, що характеризуються високою полірувальною здатністю ($R_z < 2-50$ нм), широким спектром швидкостей хіміко-динамічного (0,5-150 мкм/хв) і малими швидкостями (0,1-14 мкм/хв) хіміко-механічного полірування, розроблено оригінальні методики та оптимізовано режими хімічної різки, селективного травлення, одно-, двостадійних процесів хімічного полірування. Це сприяло розробці методик хімічної обробки поверхонь детекторних матеріалів CdTe та $Zn_{0,1}Cd_{0,9}Te$ для формування омичних контактів (Au, In, Pt) і підкладок $Zn_{0,04}Cd_{0,96}Te$ для епітаксії $Cd_xHg_{1-x}Te$, вдосконаленню технологічної схеми формування діодів Шоттки на основі структури Au-p-CdTe і технологічної схеми для формування очищеної від оксидів телуру поверхні CdTe та $Cd_{1-x}Zn_xTe$ та ін.;

– апробовано на заводських зразках нові рецептури травників та методики при створенні робочих елементів ІЧ-фотоприймачів і виготовленні датчиків рентгенівського та γ -випромінювання. Розроблені методики та оптимізовані травники успішно використовуються в наукових лабораторіях ІФН, у виробництві на НВО “Оріон” (НДІ ПФ м. Москва), Заводі чистих металів (м. Світловодськ), ЦКБ “Ритм” (м. Чернівці), в Інституті монокристалів НАН України та в Інституті фізики Карлового університету (м. Прага, Чехія).

– розроблено метод фотостимульованої пасивуючої обробки поверхні кристалічних зразків $Cd_{1-x}Zn_xTe$ в атмосфері, що містить кисень. Це виключає взаємодію з рідкими реагентами, та призводить до суттєвого зниження струмів втрат, обумовлених станом поверхні.

Одержані в роботі дані є також науковою основою для розробки технології приготування матеріалів на основі $A^{IV}B^{VI}$, керованої модифікації їх властивостей з метою одержання матеріалів з високими значеннями термоелектричної ефективності. При цьому:

– визначено склади твердих розчинів, які відповідають максимальним значенням термоелектричної добротності і видано рекомендації з їх практичного застосування;

– розроблено і рекомендовано для використання як p-гілки термоперетворювачів новий матеріал на основі SnTe:In;

– на прикладі сплавів SnTe:In вперше запропоновано метод підвищення термоелектричної ефективності шляхом створення гетерофазних наноконпозицій при розпаді пересичених твердих розчинів;

– ряд розроблених термоелектричних матеріалів запатентовано та впроваджено у виробництво зі значним економічним ефектом.

Доробок за кінець 2009-2010 роки. В цей період тривала робота над розробкою титульної теми, зокрема було:

• Продовжено експериментальні та теоретичні дослідженнями структури точкових дефектів в нелегованому та легованому CdTe, удосконалено і розширено можливості їх комп’ютерного моделювання; відкрито і пояснено ефект *стрибокподібного* зростання електропровідності зразків при їх відпалі біля 770 К; досліджено методику оптимізованих (короткотривалих) способів усунення включень 2-ої фази з монокристалів CdTe та $Cd_xZn_{1-x}Te$, призначених для виготовлення детекторів;

- Виявлено прояв так званого *компенсаційного ефекту* процесів топлення і кристалізації Cd(Zn)Te, що полягає в лінійній залежності величин енергії активації і передекспоненційного множника, які описують температурні залежності різних характеристик процесів фазового переходу, зокрема, в'язкості і електропровідності розплаву.

- Проведено дослідження закономірностей формування *нанорозмірного кадмій телуриду* (також інших халькогенідів цього металу) шляхом низькотемпературного синтезу у водних розчинах у присутності стабілізатора, оптимізовано методику синтезу наночастинок CdTe та кріомодифікації їх властивостей. Методом пошарового нанесення наночастинок на тверду підкладку створено багатошарові покриття. Еліпсометричні та люмінесцентні дослідження тонких плівок CdTe/полікатион вказують на прояв функції активного планарного хвильовода в таких багатошарових структурах, що уможливорює створення на основі наноструктур CdTe одно- та двомірних хвильоводів (ІЧ-область).

- Вперше досліджено хімічне розчинення монокристалів нелегованого і легovanого домішками Ge, Sn, Pb кадмій телуриду в водних розчинах $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{-HBr}$ і $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{-HBr}$ -цитратна кислота, а також PbTe і $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ в розчинах I_2 в ДМФА. Визначено концентраційні залежності швидкості травлення матеріалів, виявлено вплив легуючих домішок в CdTe та вмісту олова в складі твердих розчинів $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ на їх хімічне травлення, встановлено концентраційні межі поліруючих і селективних травників, визначено лімітуючі стадії процесів розчинення.

- Розроблено та запатентовано удосконалений спосіб підвищення ефективності спектрометричних детекторів;

- Одержано нові результати з впливу домішок і відхилення від стехіометрії на властивості кристалів і тонких плівок сполук $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$ (системи PbTe:Na, SnTe:Cu). Виготовлено епітаксійні плівки PbTe:Na з концентрацією носіїв, оптимальною для використання у термогенераторах, і вперше спостережено осциляційний характер товщинних залежностей термоелектричних властивостей внаслідок квантово-розмірних ефектів. Встановлено вплив пресування і старіння на термоелектричні параметри твердих розчинів на основі PbTe. Нові результати є корисними як при оптимізації властивостей термоелектричних матеріалів на основі сполук $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$, так і з точки зору подальшої розробки проблеми взаємодії домішкових і нестехіометричних дефектів.

СУМАРНІ ВИСНОВКИ з роботи в ЦІЛОМУ

1. Дослідженнями хімічних, фізичних та технологічних умов синтезу та модифікації властивостей розплавів/монокристалів телуридів елементів II-IV груп періодичної системи сформульовано та обґрунтовано наукові засади створення нових матеріалів цього класу для оптоелектронних приладів.
2. На основі пріоритетних результатів розроблено та впроваджено у виробництво нові оптоелектронні матеріали/прилади, чим розв'язано стратегічну задачу оборонного та цивільного значення в рамках України та СРСР з перевершенням по ряду параметрів і зразків світового рівня.

Всього за результатами досліджень кінця 2009-2010 рр. опубліковано одну монографію, 15 статей, 25 тез конференцій, захищено 2 кандидатські дисертації та отримано 3 Патенти України.

Сумарна інформація по роботі:

Реферовані статті – понад 450 (віднято статті в співавторстві та тези);

Цитування (SCOPUS) – понад 900 разів;

Авт. свідоцтв – 44, в т.ч. 6 патентів України;

Захищено дисертацій: докторських – 6, кандидатських – 43;

Виконано НДР – 105, в т.ч. госпдоговірних 25 (більшість – закриті) та 9 закордонних;

Сумарний економічний ефект – 1.357.200 руб. СРСР (по більшості закритих тем економічний ефект не підраховується).

Члени авторського колективу

Партнер (спадкоємець)	Підпис	Партнер (спадкоємець)	Підпис
Панчук О.Е.		За <u>Цюцюру Д.І.</u> Самардак Л.Я.	
Фочук П.М.		Никонюк Є.С.	
Щербак Л.П.		Томашик З.Ф.	
За <u>Фейчука П.І.</u> Щербак Л.П.		Коваленко Н.О.	
Савицький А.В.		Рогачова О.І.	