

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ДРОГОБИЦЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ ПЕДАГОГІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ІМЕНІ ІВАНА ФРАНКА

Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису

Попович Андрій Володимирович

УДК 621.315.592; 535.34; 537.62

**ВПЛИВ ДОМІШОК 3d-ЕЛЕМЕНТІВ НА СТРУКТУРНІ, ОПТИЧНІ ТА
МАГНІТНІ ВЛАСТИВОСТІ ОБ'ЄМНИХ КРИСТАЛІВ І ТОНКИХ ПЛІВОК
НАПІВПРОВІДНИКІВ A^{IV}B^{VI}**

Спеціальність 105 – «Прикладна фізика та наноматеріали»

(Галузь знань 10 – Природничі науки)

Подається на здобуття ступеня доктора філософії

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

_____ А.В. Попович

Науковий керівник: Столярчук Ігор Дмитрович, доктор фізико-математичних наук, професор.

Дрогобич – 2026 р.

АНОТАЦІЯ

Попович А.В. Вплив домішок 3d-елементів на структурні, оптичні та магнітні властивості об'ємних кристалів і тонких плівок напівпровідників $A^{IV}B^{VI}$. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 105 – Прикладна фізика та наноматеріали (10 – Природничі науки). – Дрогобицький державний педагогічний університет імені Івана Франка Міністерства освіти і науки України, Дрогобич, 2026.

Робота виконана на кафедрі фізики та інформаційних систем Дрогобицького державного педагогічного університету імені Івана Франка у 2022–2026 роках.

Роботу присвячено дослідженню впливу легування домішками 3d-елементів перехідних металів на структуру, фазовий склад, оптичні та магнітні властивості об'ємних кристалів CdTe і плівок CdTe та ZnO.

Модифіковано технологічні процеси синтезу шихти та вирощування з неї кристалів телуриду кадмію методом фізичного транспорту через парову фазу, що дозволило надійно отримувати сильнолеговані хромом монокристали CdTe. Здійснено імплантацію монокристалічних зразків CdTe високими флюенсами іонів Cr^{+} з енергією 500 кеВ, що дало змогу одержати приповерхневі шари, насичені легуючою домішкою.

Експериментально встановлено оптимальні технологічні способи та термодинамічні умови для отримання тонких плівок CdTe та ZnO з вбудованими в їх кристалічну ґратку іонами Mn^{2+} , Cr^{2+} , Co^{2+} та Ni^{2+} методами імпульсної лазерної абляції та іонно-плазмового напилення на підкладках різного типу.

Визначено граничну рівноважну розчинність Cr у CdTe під час вирощування кристалів із парової фази. Встановлено, що перевищення цієї межі призводить до фазового розшарування кристалографічного типу та формування упорядкованої системи квазідвовимірних преципітатів моноклинного Cr_3Te_4 усередині матриці CdTe у процесі післяростового охолодження кристалів.

Показано, що імплантація іонами Cr^+ високих флюенсів супроводжується розвитком поверхневого рельєфу та значним збільшенням шорсткості опромінених поверхонь CdTe , а також формуванням нанорозмірних преципітатів моноклінного Cr_3Te_4 у приповерхневій області кристалів, проте без її аморфізації.

Виявлено різноманітність мікрорельєфів поверхні тонких плівок залежно від складу оксидних магніторозчинених напівпровідників та умов синтезу. Встановлено високу однорідність поверхні плівок $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ на сапфірі, систему регулярних щільно розміщених нанопрутиків для плівок $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ та систему регулярних конусоподібних виступів і наногранул на поверхні $\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}$. При трактуванні такого розмаїття мікрорельєфів враховано, що іони металів Mn^{2+} , Co^{2+} та Ni^{2+} впливають на процес формування, сповільнюючи його в місцях їх знаходження та сприяючи проростанню на інших ділянках поверхні.

Встановлено, що сильне легування Cr призводить до суттєвих змін механізмів оптичної екстинкції кристалів CdTe , що є наслідком перебудови системи точкових дефектів і утворення домішкових фаз. У межах теорії Бонч-Бруєвича кількісно описано розмиття урбахівського хвоста поглинання, зумовлене флуктуаційним електричним полем випадково розподілених у кристалічній ґратці CdTe заряджених точкових дефектів та визначено їх ефективну концентрацію. Показано, що в середній та далекій ІЧ-областях спектра екстинкція визначається розсіянням світла на вторинних фазах Cr_3Te_4 , тоді як у ближній ІЧ-області додатковий внесок дає селективне поглинання, пов'язане з внутрішньоцентровими переходами замісних іонів Cr^{2+} , а також визначено їх концентрацію залежно від рівня легування.

З'ясовано особливості спектрів поглинання тонких плівок CdTe та ZnO із впровадженими іонами $3d$ -елементів в області краю фундаментального поглинання, зумовлені проявом $s,p-d$ -обмінної взаємодії. На цій основі встановлено закономірності зміни ширини забороненої зони залежно від компонентного складу тонких плівок.

Показано, що магнітне впорядкування у легованих під час вирощування об'ємних кристалів $\text{CdTe}:\text{Cr}$ та в зразках CdTe , імплантованих іонами Cr^+ , переважно визначається феромагнітними нанопреципітатами Cr_3Te_4 за наявності внеску матриці

$\text{Cd}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Te}$. Виявлено просторову магнітну неоднорідність цих матеріалів, а також магнітокристалічну анізотропію кристалів $\text{CdTe}:\text{Cr}$ унаслідок наявності вторинних домішкових фаз.

Встановлено феромагнітне впорядкування за кімнатної температури для тонких плівок $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ та $\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}$, отриманих методом іонно-плазмового напилення.

Практичне значення: Отримані в дисертаційному дослідженні результати поглиблюють розуміння фізичних процесів, пов'язаних із легуванням напівпровідників $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$ $3d$ -елементами перехідних металів, зокрема механізмів їхнього входження до кристалічної ґратки та фазового розшарування, що створює передумови для цілеспрямованого керування структурними, оптичними й магнітними властивостями цих матеріалів. Вони можуть слугувати основою для розроблення нових магніторозчинених і композитних матеріалів на основі сполук $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$, перспективних для застосування у спінтроніці та наноелектроніці.

Запропонований підхід, заснований на керованому преципітуванні домішок перехідних металів, може бути використаний для створення композитів із феромагнітними нанокристаллами, вбудованими в напівпровідникову матрицю. Встановлені закономірності зміни оптичних властивостей кристалів CdTe і тонких плівок ZnO можуть бути використані під час розроблення оптоелектронних матеріалів, зокрема активних середовищ твердотільних лазерів середнього ІЧ-діапазону, насичуваних поглиначів для пасивної модуляції добротності та світлодіодів із заданою довжиною хвилі випромінювання.

Ключові слова: CdTe , ZnO , монокристали, тонкі плівки, легування, $3d$ -елементи, магнетизм, оптичні властивості, домішка, іонна імплантація, структурні дефекти, преципітація, морфологія, поглинання, електронний парамагнітний резонанс.

SUMMARY

Popovych A.V. Influence of 3d transition metal impurities on the structural, optical, and magnetic properties of bulk crystals and thin films of A^{II}B^{VI} semiconductors. – Qualification: scholarly paper; a manuscript.

Thesis submitted to obtain the Doctor of Philosophy degree in Natural Sciences, Specialty 105 – Applied Physics and Nanomaterials – Drohobych Ivan Franko State Pedagogical University, Ministry of Education and Science of Ukraine, Drohobych, 2026.

The dissertation investigates the effects of doping with 3d transition-metal impurities on the structural, optical, magnetic properties, and phase-composition of bulk CdTe crystals and ZnO thin films.

The technology of charge synthesis and subsequent growth of cadmium telluride crystals by the physical vapor transport method was modified, enabling the reproducible growth of heavily Cr-doped CdTe single crystals. Single-crystalline CdTe samples were implanted with 500 keV Cr⁺ ions at high fluences, resulting in the formation of dopant-enriched near-surface layers.

The growth conditions and technological parameters were optimized for the preparation of CdTe and ZnO thin films with Mn²⁺, Cr²⁺, Co²⁺, and Ni²⁺ ions incorporated into their crystal lattices by pulsed laser deposition and ion-plasma sputtering on various substrates.

The equilibrium solubility limit of Cr in CdTe during vapor-phase crystal growth was determined. Exceeding this limit was found to induce crystallographic phase separation and the formation of an ordered system of quasi-two-dimensional monoclinic Cr₃Te₄ precipitates embedded in the CdTe matrix during post-growth cooling.

High-fluence Cr⁺ ion implantation was shown to induce the formation of surface relief and a significant increase in the surface roughness of CdTe, along with the formation of nanoscale monoclinic Cr₃Te₄ precipitates in the near-surface region, without inducing amorphization.

Optimal thermodynamic conditions and technological parameters for the fabrication of CdTe and ZnO thin films with Mn²⁺, Cr²⁺, Co²⁺, and Ni²⁺ ions incorporated into the crystal

lattice have been established experimentally using pulsed laser ablation and ion-plasma sputtering on various substrates.

It was found that heavy Cr doping significantly alters the optical extinction mechanisms in CdTe crystals, leading to the rearrangement of the point-defect system and the formation of secondary phases. Within the framework of the Bonch-Bruevich theory, the broadening of the Urbach absorption tail caused by the fluctuating electric field of randomly distributed charged point defects in the CdTe crystal lattice was quantitatively described, and the effective concentration of these defects was determined. It was shown that optical extinction in the mid- and far-infrared spectral regions is governed by light scattering from secondary Cr_3Te_4 phases, whereas in the near-infrared region an additional contribution arises from selective absorption associated with intracenter transitions of substitutional Cr^{2+} ions. The concentration of these ions was determined as a function of the doping level.

The absorption spectra of CdTe and ZnO thin films doped with 3d transition-metal ions were analyzed near the fundamental absorption edge. The observed spectral features were attributed to the $s,p-d$ exchange interaction. Based on these results, the compositional dependence of the band gap was determined.

It was shown that magnetic ordering in both Cr-doped bulk CdTe crystals and Cr^+ -implanted CdTe is predominantly governed by ferromagnetic Cr_3Te_4 nanoprecipitates, with a contribution from the $\text{Cd}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Te}$ matrix. Spatial magnetic inhomogeneity of these materials, as well as the magnetocrystalline anisotropy of CdTe:Cr crystals arising from the presence of secondary phases, were revealed.

Room-temperature ferromagnetic ordering was observed in $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ and $\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}$ thin films prepared by ion-plasma sputtering.

Practical significance: The results of this dissertation advance understanding of the physical processes associated with doping of $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$ semiconductors with 3d transition-metal impurities, particularly the mechanisms by which these impurities incorporate into the crystal lattice and the phase separation. This provides a basis for tailoring the structural, optical, and magnetic properties of these materials. These findings provide a basis for developing novel diluted magnetic semiconductors and composite materials based on $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$ compounds for applications in spintronics and nanoelectronics.

The proposed approach, based on the controlled precipitation of transition-metal dopants, may be used to fabricate composite materials containing ferromagnetic nanocrystals embedded in a semiconductor matrix. The established relationships between the optical properties of CdTe crystals and ZnO thin films and their doping levels may be exploited to develop optoelectronic materials, including active media for solid-state mid-infrared lasers, saturable absorbers for passive Q-switching, and light-emitting diodes with tailored emission wavelengths.

Keywords: CdTe, ZnO, single crystals, thin films, doping, 3d elements, magnetism, optical properties, impurities, ion implantation, structural defects, precipitation, morphology, absorption, electron paramagnetic resonance.

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Наукові статті, опубліковані у виданнях, що входять до списку наукових фахових видань України та проіндексованих у наукометричних базах даних Scopus та/або Web of Science Core Collection

1. Stolyarchuk I. Structural, optical and magnetic studies of the thin films and nanoparticles of ZnCoO prepared by pulsed laser ablation / I. Stolyarchuk, O. Kuzyk, I. Stefanuik, O. Dan'kiv, **A. Popovych**, A. Stolyarchuk // Physics and Chemistry of Solid State. – 2026. – V. 27, No. 2. – P. 409–419. (Scopus, Q4). *(Особистий внесок здобувача: участь у формулюванні задач дослідження, отримання зразків тонких плівок, проведення експериментальних досліджень оптичних властивостей, участь в теоретичному аналізі отриманих результатів, написанні публікації та її підготовці до друку).*

Наукові статті, опубліковані у періодичних наукових виданнях, проіндексованих у наукометричних базах даних Scopus та/або Web of Science Core Collection

2. Stolyarchuk I. Growth of $\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}$ thin films and their structural, optical and magneto-optical properties / I. Stolyarchuk, O. Kuzyk, O. Dan'kiv, A. Dziedzic, G. Kleto, A. Stolyarchuk, **A. Popovych**, I. Hadzaman // Coatings. – 2023. – V. 13, No. 3. – P. 601 (13 pp.). (Scopus, Web of Science, Q2). *(Особистий внесок здобувача: отримання зразків тонких плівок, проведення експериментальних досліджень оптичних та магнітних властивостей, участь в теоретичному аналізі отриманих результатів та їх обговоренні, написанні публікації та її підготовці до друку).*

3. Popovych A.V. Infrared extinction in heavily doped CdTe:Cr single crystals at room temperature / **A.V. Popovych**, V.D. Popovych, P. Potera, L.V. Orshanskyi, I.D. Stolyarchuk // Semiconductor Science and Technology. – 2025. – V. 40, No. 8. – P. 085001 (12 pp.). (Scopus, Web of Science, Q3). *(Особистий внесок здобувача: участь у формулюванні задач дослідження, вирощування кристалів CdTe:Cr, виготовлення зразків для дослідження, розрахунок спектрів оптичної екстинкції з експериментальних спектрів оптичного пропускання та їх розклад на спектри*

поглинання і розсіяння, участь в теоретичному аналізі спектрів, в написанні літературного огляду, обговорення отриманих результатів і формулюванні висновків, написанні публікації та її підготовці до друку).

4. Popovych A.V. Structural, morphological, and compositional evolution of chemically polished CdTe surfaces under heavy Cr^+ ion implantation / **A.V. Popovych**, V.D. Popovych, R. Mroczka, P. Dluzewski, M. Gołębiowski, P. Sagan, P. Drózdź, Y.V. Pavlovskyy, I.I. Demkiv, R. Zdyb, M. Kuzma, I.D. Stolyarchuk // Applied Surface Science. – 2026. – V. 739. – P. 166947 (15 pp.). (Scopus, Web of Science, Q1). *(Особистий внесок здобувача: аналіз зображень скануючої електронної мікроскопії, обчислення параметрів шорсткості з атомно-силових вимірювань, ідентифікація рефлексів X-променевої дифракції, розклад раманівських спектрів та їх аналіз, участь в написанні літературного огляду, обговорення отриманих результатів і формулюванні висновків, написанні публікації та її підготовці до друку).*

Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації

5. Столярчук І.Д., Грицьків Т.В., **Попович А.В.**, Прийма Ю.А. Оптичні та магнітооптичні властивості наночастинок $\text{Zn}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}$ (Me: Mn, Co), отриманих методом імпульсної лазерної абляції в рідині. Матеріали наукового семінару “Оптика і спектроскопія кристалів”, присвяченого 150-річчю кафедри експериментальної фізики Львівського національного університету імені Івана Франка, 8 грудня 2022 року, Львів, Україна, с. 49–51. *(Особистий внесок здобувача: участь у формулюванні задач дослідження, підготовці зразків для експериментів, проведенні експериментів, аналізі та інтерпретації результатів, постерна доповідь).*

6. Маркіян Бац, **Андрій Попович**, Ігор Столярчук. Тонкі плівки ZnNiO : одержання та структурні властивості. Матеріали X Міжнародної науково-практичної конференції студентів та викладачів факультету фізики, математики, економіки та інноваційних технологій “Актуальні проблеми сучасної науки”, 10–11 травня 2023 року, Дрогобич, Україна – с. 90–91. *(Особистий внесок здобувача: участь у формулюванні задач дослідження, підготовці зразків для експериментів, проведенні експериментів, аналізі та інтерпретації результатів, усна доповідь).*

7. Stolyarchuk I.D., Popovych V.D., Kuzyk O.V., Dan'kiv O.O., **Popovych A.V.**, Stolyarchuk A.I. Structural, optical, and magneto-optical properties of Mn-doped II-VI-based diluted magnetic semiconductor nanoparticles. Abstract book of the International research and practice conference “Nanotechnology and nanomaterials” (NANO-2023), August 16–19, 2023, Bukovel, Ukraine – p. 94. *(Особистий внесок здобувача: участь у формулюванні задач дослідження, підготовці зразків для експериментів, проведенні експериментів, аналізі та інтерпретації результатів, усна доповідь).*

8. Popovych V.D., Dluzewski P., Morawiec K., Zajkowska W., Stolyarchuk I.D., Hadzaman I.V., **Popovych A.V.**, Żywczak A., Kuzma M., Shiojiri M. Magnetism of highly doped CdTe:Cr crystals with self-assembled doping-induced nanoprecipitates. Abstract book of the International research and practice conference “Nanotechnology and nanomaterials” (NANO-2023), August 16–19, 2023, Bukovel, Ukraine – p. 568. *(Особистий внесок здобувача: участь у формулюванні задач дослідження, підготовці зразків для експериментів, проведенні експериментів, аналізі та інтерпретації результатів, усна доповідь).*

9. Popovych V.D., Dluzewski P., Morawiec K., Zajkowska W., **Popovych A.V.**, Stolyarchuk I.D., Hadzaman I.V., Żywczak A., Kuzma M., Shiojiri M. Doping-induced phase separation in (Cd,Cr)Te magnetic materials. XIX International Freik Conference on Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems, October 09–14, 2023, Ivano-Frankivsk, Ukraine – p. 45. *(Особистий внесок здобувача: участь у формулюванні задач дослідження, підготовці зразків для експериментів, проведенні експериментів, аналізі та інтерпретації результатів, усна доповідь).*

10. Віталій Ковалів, Олег Бачинський, **Андрій Попович**, Андрій Столярчук. Структурні та оптичні дослідження тонких плівок ZnCoO. Матеріали XI Міжнародної науково-практичної конференції студентів та викладачів факультету фізики, математики, економіки та інноваційних технологій “Актуальні проблеми сучасної науки”, 25–26 квітня 2024 року, Дрогобич, Україна – с. 188–189. *(Особистий внесок здобувача: участь у формулюванні задач дослідження, підготовці зразків для експериментів, проведенні експериментів, аналізі та інтерпретації результатів, постерна доповідь).*

11. **Андрій Попович**, Олесь Зубрицький, Юрій Павловський, Володимир Попович. Вплив легування хромом на дефектну структуру та механічні властивості монокристалів CdTe, вирощених з газової фази. Матеріали XI Міжнародної науково-практичної конференції студентів та викладачів факультету фізики, математики, економіки та інноваційних технологій “Актуальні проблеми сучасної науки”, 25–26 квітня 2024 року, Дрогобич, Україна – с. 212–214. (*Особистий внесок здобувача: участь у формулюванні задач дослідження, підготовці зразків для експериментів, проведенні експериментів, аналізі та інтерпретації результатів, постерна доповідь*).

12. Володимир Попович, **Андрій Попович**, Ігор Столярчук, Роман Пецкович. Вплив сильного легування на ІЧ-пропускання монокристалів CdTe. Матеріали XI Міжнародної науково-практичної конференції студентів та викладачів факультету фізики, математики, економіки та інноваційних технологій “Актуальні проблеми сучасної науки”, 25–26 квітня 2024 року, Дрогобич, Україна – ст. 215–217. (*Особистий внесок здобувача: участь у формулюванні задач дослідження, підготовці зразків для експериментів, проведенні експериментів, аналізі та інтерпретації результатів, постерна доповідь*).

13. Popovych V.D., Dluzewski P., Morawiec K., Zajkowska W., **Popovych A.V.**, Stolyarchuk I.D., Żywczak A., Kuzma M., Shiojiri M. Doping-induced extrinsic magnetism in CdTe:Cr crystals. Proceedings of the XI-th International Conference “Topical Problems of Semiconductors Physics”. Drohobych, Ukraine, May 27–31, 2024 – p. 20. (*Особистий внесок здобувача: участь у формулюванні задач дослідження, підготовці зразків для експериментів, проведенні експериментів, аналізі та інтерпретації результатів, усна доповідь*).

14. **Popovych A.V.**, Rehei M.A., Shakleina I.O., Popovych V.D. Doping-induced second phases in vapour-grown CdTe crystals. Proceedings of the XI-th International Conference “Topical Problems of Semiconductors Physics”. Drohobych, Ukraine, May 27–31, 2024 – p. 23. (*Особистий внесок здобувача: участь у формулюванні задач дослідження, підготовці зразків для експериментів, проведенні експериментів, аналізі та інтерпретації результатів, усна доповідь*).

15. Stolyarchuk A.I., **Popovych A.V.**, Hadzaman I.V., Kuzyk O.V. Optical characteristics of ZnMnO nanoparticles prepared by ball milling technique. Proceedings of the XI-th International Conference “Topical Problems of Semiconductors Physics”. Drohobych, Ukraine, May 27-31, 2024 – p. 69. *(Особистий внесок здобувача: участь у формулюванні задач дослідження, підготовці зразків для експериментів, проведенні експериментів, аналізі та інтерпретації результатів, постерна доповідь).*

16. Sagan P., Popovych V., **Popovych A.**, Dłużewski P., Kopia A., Parlińska M. The effect of the laser wavelength on the ablation of the (Cd,Cr)Te and CrTe material. Book of Abstracts of XI Conference of Nanotechnology. Lublin, Poland, June 30 – July 5, 2024 – p. 104. *(Особистий внесок здобувача: участь у формулюванні задач дослідження, підготовці зразків для експериментів, проведенні експериментів, аналізі та інтерпретації результатів, постерна доповідь).*

17. I.D. Stolyarchuk, V.D. Popovych, **A.V. Popovych**, P. Dluzewski, W. Zajkowska, A. Żywczak, M. Kuzma, M. Shiojiri. Magnetism of highly doped CdTe:Cr crystals with quasi-2D dopant-related precipitates. Program & book of abstracts of Workshop “Magnetism for Ukraine Initiative” of IEEE Magnetism Society, November 14, 2024, Kyiv, Ukraine – p. 39–40. *(Особистий внесок здобувача: участь у формулюванні задач дослідження, підготовці зразків для експериментів, проведенні експериментів, аналізі та інтерпретації результатів, усна доповідь).*

18. **A.V. Попович**, В.Д. Попович, Р. Potera, І.Д. Столярчук. Інфрачервоне гасіння у сильнолегованих монокристалах CdTe:Cr за кімнатної температури. Збірник тез конференції молодих вчених з фізики напівпровідників “Лашкарівські читання – 2025” з міжнародною участю, 3–4 квітня 2025 року, Київ, Україна. – ст. 43–44. *(Особистий внесок здобувача: участь у формулюванні задач дослідження, підготовці зразків для експериментів, проведенні експериментів, аналізі та інтерпретації результатів, постерна доповідь).*

19. V.D. Popovych, **A.V. Popovych**, R. Böttger, R. Heller, R. Mroczka, P. Dluzewski, A. Żywczak, P. Sagan, M. Kuzma. Structure, phase composition and magnetism of CdTe crystals implanted with high fluence of Cr⁺ ions. II Międzynarodowa Konferencja “Bezpieczeństwo Energetyczno-Ekologiczne Surowców Rozproszonych” (Książka

Abstraktów), 25 kwietnia 2025 r., Stalowa Wola, Polska – str. 59–60. (*Особистий внесок здобувача: участь у формулюванні задач дослідження, підготовці зразків для експериментів, проведенні експериментів, аналізі та інтерпретації результатів, усна доповідь*).

20. **Андрій Попович**, Володимир Попович, Ігор Зінько, Marian Kuzma. Вплив легування галогенами на оптичні спектри пропускання монокристалів CdTe. Матеріали XII Міжнародної науково-практичної конференції студентів та викладачів факультету фізики, математики, економіки та інноваційних технологій “Актуальні проблеми сучасної науки”, 6–7 травня 2025 року, Дрогобич, Україна – ст. 134–137. (*Особистий внесок здобувача: участь у формулюванні задач дослідження, підготовці зразків для експериментів, проведенні експериментів, аналізі та інтерпретації результатів, постерна доповідь*).

21. I. Stolyarchuk, O. Kuzyk, O. Dan’kiv, A. Stolyarchuk, **A. Popovych**, O. Bachynskyi. Structural, optical and magneto-optical properties of ZnMeO (Me – Mn, Co, Ni) thin films. Тези доповідей X Української наукової конференції з фізики напівпровідників УНКФН-10, 26–30 травня 2025 року, Ужгород, Україна – ст. 153–154. (*Особистий внесок здобувача: участь у формулюванні задач дослідження, підготовці зразків для експериментів, проведенні експериментів, аналізі та інтерпретації результатів, усна доповідь*).

22. I. Stolyarchuk, O. Kuzyk, O. Dan’kiv, A. Stolyarchuk, **A. Popovych**, O. Bachynskyi. Synthesis of ZnNiON oxynitride nanostructured thin films and their optical properties. Тези доповідей X Української наукової конференції з фізики напівпровідників УНКФН-10, 26–30 травня 2025 року, Ужгород, Україна – ст. 163. (*Особистий внесок здобувача: участь у формулюванні задач дослідження, підготовці зразків для експериментів, проведенні експериментів, аналізі та інтерпретації результатів, постерна доповідь*).

23. В.Д. Попович, **А.В. Попович**, І.Д. Столярчук, R. Böttger, R. Heller, P. Dłuzewski, W. Zajkowska, A. Zywczyak, M. Kuzma. Структура, фазовий склад та магнетизм монокристалів CdTe, імплантованих високими дозами іонів Cr⁺. Тези доповідей X Української наукової конференції з фізики напівпровідників УНКФН-10,

26-30 травня 2025 року, Ужгород, Україна – ст. 357–358. (*Особистий внесок здобувача: участь у формулюванні задач дослідження, підготовці зразків для експериментів, проведенні експериментів, аналізі та інтерпретації результатів, усна доповідь*).

24. **А.В. Попович**, В.Д. Попович, R. Mroczka, P. Sagan, I.Д. Столярчук, В.Р. Карпій, М. Кузма. Дослідження поверхні монокристалічного CdTe, імплантованих іонами хрому. Тези доповідей X Української наукової конференції з фізики напівпровідників УНКФН-10, 26–30 травня 2025 року, Ужгород, Україна – ст. 388–389. (*Особистий внесок здобувача: участь у формулюванні задач дослідження, підготовці зразків для експериментів, проведенні експериментів, аналізі та інтерпретації результатів, постерна доповідь*).

25. Stolyarchuk, I.D., Kuzyk O.V., Stefanuik I., Dan’kiv O.O., **Popovych A.V.**, Zdyb R., Bachynsky O.I., Stolyarchuk A.I. Structural, optical and magnetic studies of ZnCoO thin films and nanoparticles. XX International Freik Conference on Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems, October 6-10, 2025, Ivano-Frankivsk, Ukraine – p. 114. (*Особистий внесок здобувача: участь у формулюванні задач дослідження, підготовці зразків для експериментів, проведенні експериментів, аналізі та інтерпретації результатів, усна доповідь*).

26. I. Stolyarchuk, O. Kuzyk, A. Stolyarchuk, V. Popovych, O. Dan’kiv, **A. Popovych**, O. Bachynskyi. Magneto-optical studies of low-dimensional structures of CdMnTe prepared by pulsed laser deposition. Materials of the international scientific and technical conference "Laser Technologies. Lasers and Their Application" (LTLA-2025), June 26-27, 2025, Truskavets, Ukraine – p. 29. (*Особистий внесок здобувача: участь у формулюванні задач дослідження, підготовці зразків для експериментів, проведенні експериментів, аналізі та інтерпретації результатів, постерна доповідь*).

27. Popovych, V.D., **Popovych, A.V.**, Potera, P., Karpіi, V.R., Stolyarchuk, I.D. Structure, phase composition, morphology, and magnetism of heavily Cr⁺-implanted CdTe layers for spintronic applications. XX International Freik Conference on Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems, October 6-10, 2025, Ivano-Frankivsk, Ukraine – p. 116. (*Особистий внесок здобувача: участь у формулюванні задач дослідження,*

підготовці зразків для експериментів, проведенні експериментів, аналізі та інтерпретації результатів, усна доповідь).

28. **Popovych, A.V.**, Popovych, V.D., Potera, P., Karpil, V.R., Stoliarchuk, I.D. Infrared extinction and photoluminescence of highly doped CdTe:Cr single crystals. XX International Freik Conference on Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems, October 6-10, 2025, Ivano-Frankivsk, Ukraine – p. 196. *(Особистий внесок здобувача: участь у формулюванні задач дослідження, підготовці зразків для експериментів, проведенні експериментів, аналізі та інтерпретації результатів, постерна доповідь).*

29. **Popovych A.V.**, Popovych V.D., Dluzewski P., Żywczak A., Lytvyn P.M., Stolyarchuk I.D., Kuzma M., Shiojiri M. Microstructure, phase composition, and magnetism of highly Cr⁺-implanted CdTe crystals. Materials of XII International Conference “Topical Problems of Semiconductor Physics”, May 25-28, 2026, Drohobych, Ukraine – p. 14. *(Особистий внесок здобувача: участь у формулюванні задач дослідження, підготовці зразків для експериментів, проведенні експериментів, аналізі та інтерпретації результатів, постерна доповідь).*

30. **Popovych A.V.**, Popovych V.D., Stolyarchuk I.D. Heavy Cr doping and phase separation in CdTe single crystals. Materials of XII International Conference “Topical Problems of Semiconductor Physics”, May 25–28, 2026, Drohobych, Ukraine – p. 21–22. *(Особистий внесок здобувача: участь у формулюванні задач дослідження, підготовці зразків для експериментів, проведенні експериментів, аналізі та інтерпретації результатів, усна доповідь).*

ЗМІСТ

ВСТУП.....	20
РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД РЕЗУЛЬТАТІВ ІЗ ВИВЧЕННЯ ЗМІНИ ЕНЕРГЕТИЧНОЇ СТРУКТУРИ, ЕЛЕКТРОННИХ ТА МАГНІТНИХ СТАНІВ У НАПІВПРОВІДНИКОВИХ СПОЛУКАХ $A^{II}B^{VI}$ ВНАСЛІДОК ЛЕГУВАННЯ $3d$-ЕЛЕМЕНТАМИ.....	29
1.1. Кристалічна і зонна структура та оптичні властивості сполук $A^{II}B^{VI}$, легованих $3d$ -елементами перехідних металів.....	29
1.1.1. Вплив легування $3d$ -елементами на кристалічну структуру та параметри ґратки сполук $A^{II}B^{VI}$	29
1.1.2. Зміна зонної структури напівпровідникових сполук $A^{II}B^{VI}$ внаслідок впровадження іонів перехідних металів.	33
1.1.3. Вплив легування $3d$ -елементами на оптичні спектри сполук $A^{II}B^{VI}$	43
1.2. Основні моделі магнітного впорядкування сполук $A^{II}B^{VI}$ внаслідок легування $3d$ -елементами перехідних металів.....	50
1.3. Розчинність $3d$ -елементів та фазове розшарування у напівпровідникових сполуках $A^{II}B^{VI}$	60
1.3.1. Фазове розшарування та природа магнетизму у телуридах кадмію і цинку, легованих хромом.	61
1.3.2. Розчинність домішок і сегрегація вторинних магнітних фаз у $ZnO:Me$ ($Me: Mn, Cr, Ni, Co$).	67
1.4. Висновки до розділу 1.	71
РОЗДІЛ 2. ОТРИМАННЯ ОБ'ЄМНИХ КРИСТАЛІВ І ПЛІВОК НАПІВПРОВІДНИКОВИХ СПОЛУК $A^{II}B^{VI}$ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ ЇХ ВЛАСТИВОСТЕЙ.....	73
2.1. Методика вирощування сильно легованих хромом кристалів $CdTe$	74

2.2. Отримання сильнолегованих хромом шарів CdTe методом іонної імплантації.	79
2.3. Методика підготовки зразків CdTe для експериментальних досліджень та імплантації.	81
2.4. Отримання тонких плівок напівпровідників $A^{II}B^{VI}$ із домішками 3d-елементів.	84
2.5. Методика експериментальних досліджень.	88
2.5.1. Дослідження структури, морфології, хімічного та фазового складу об'ємних кристалів і тонких плівок напівпровідників $A^{II}B^{VI}$ із домішками 3d-елементів.	88
2.5.2. Оптичні дослідження об'ємних кристалів і тонких плівок напівпровідників $A^{II}B^{VI}$ із домішками 3d-елементів.	93
2.5.3. Дослідження магнітних властивостей кристалів та тонких плівок напівпровідників $A^{II}B^{VI}$ із домішками 3d-елементів.	95
2.5. Висновки до розділу 2.	97

РОЗДІЛ 3. ВПЛИВ ЛЕГУВАННЯ 3d-ЕЛЕМЕНТАМИ НА СТРУКТУРУ, МОРФОЛОГІЮ, ДЕФЕКТНИЙ ТА ФАЗОВИЙ СКЛАД МОНОКРИСТАЛІВ І ТОНКИХ ПЛІВОК CdTe ТА ZnO.

3.1. Структура та фазовий склад сильнолегованих монокристалів CdTe:Cr, вирощених із парової фази.	98
3.1.1. Дослідження змін у структурі та фазовому складі монокристалів CdTe внаслідок легування хромом і встановлення межі розчинності домішки.	98
3.1.2. Преципітація вторинних фаз у сильно легованих монокристалах CdTe:Cr, вирощених із парової фази.	104
3.2. Структура, морфологія поверхні та фазовий склад зразків CdTe, імплантованих іонами Cr^{+} .	113
3.2.1. Дослідження еволюції морфології поверхні зразків CdTe внаслідок імплантації іонами Cr^{+} .	113

3.2.2. Дослідження зміни структури поверхневого шару CdTe під дією імплантації іонів Cr^+	118
3.2.3. Дослідження змін фазового складу поверхневого шару CdTe під дією імплантації іонів Cr^+	128
3.3. Структурні, морфологічні та електронографічні дослідження тонких плівок $\text{Cd}_{1-x}\text{Me}_x\text{Te}$ і $\text{Zn}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}$ (Me: Mn, Co, Ni).	132
3.4. Висновки до розділу 3.	138

РОЗДІЛ 4. ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ МОНОКРИСТАЛІВ І ТОНКИХ ПЛІВОК CdTe ТА ZnO З ДОМІШКАМИ 3d-ЕЛЕМЕНТІВ..... 140

4.1. Оптична екстинкція монокристалів CdTe:Cr.	141
4.1.1. Дослідження поглинання монокристалів CdTe:Cr в області фундаментального краю власного поглинання.	141
4.1.2. Аналіз механізмів оптичної екстинкції монокристалів CdTe:Cr в ближній інфрачервоній області спектра.	150
4.1.3. Вплив легування на оптичну прозорість монокристалів CdTe:Cr в середній та далекій інфрачервоній області спектра.....	156
4.2. Дослідження змін структури та фазового складу поверхневого шару CdTe під дією імплантації високим флюенсом іонів Cr^+ методом комбінаційного розсіяння світла.....	161
4.3. Оптичні дослідження тонких плівок CdTe та ZnO із домішками 3d-елементів.	171
4.4. Висновки до розділу 4.	179

РОЗДІЛ 5. МАГНІТНІ ВЛАСТИВОСТІ КРИСТАЛІВ CdTe:Cr ТА ПЛІВОК $\text{Zn}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}$ (Me: Mn, Co, Ni)..... 181

5.1. Магнітометричні дослідження монокристалів CdTe:Cr та зразків CdTe, імплантованих іонами Cr^+	181
---	-----

5.2. Дослідження просторового розподілу магнітного поля в кристалах CdTe:Cr методом магнітно-силової мікроскопії.	188
5.3. Дослідження монокристалів CdTe:Cr і тонких плівок $Zn_{1-x}Me_xO$ (Me: Mn, Co, Ni) методом електронного парамагнітного резонансу.	192
5.3.1 ЕПР-дослідження тонких плівок $Zn_{1-x}Me_xO$ (Me: Mn, Co, Ni).	192
5.3.2. Дослідження кутових залежностей спектрів феромагнітного резонансу монокристалів CdTe:Cr з пластинчастими преципітатами Cr_3Te_4	196
5.4. Висновки до розділу 5.	202
ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ВИСНОВКИ	204
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	206

ВСТУП

Актуальність теми

Зростання інтересу до легування сполук $A^{II}B^{VI}$ 3d-металами зумовлене насамперед можливістю створення магніторозчинених напівпровідників із високою температурою магнітного впорядкування, придатних для застосування в пристроях спінтроніки. Для таких застосувань, залежно від типу напівпровідника, необхідне введення високої концентрації магнітних іонів, тому особливої актуальності набуває вивчення механізмів їхнього входження в кристалічну ґратку. Сучасні дослідження показали, що магніторозчинені напівпровідники можна умовно поділити на два види. До першого належать тверді розчини заміщення з випадковим розподілом домішок у ґратці, в яких магнітне впорядкування визначається обмінною взаємодією між локалізованими магнітними моментами магнітних іонів і зонними носіями, а також внутріцентровими взаємодіями між іонами домішки. А до другого – системи, у яких, зокрема, магнітні властивості пов'язані з фазовим розшаруванням і формуванням областей із підвищеною концентрацією магнітних іонів або вторинних фаз.

У представленому дисертаційному дослідженні вивчаються базові представники халькогенідних та оксидних сполук напівпровідників $A^{II}B^{VI}$ – телурид кадмію (CdTe) та оксид цинку (ZnO), із впровадженими в їх матрицю іонами 3d-елементів перехідних металів (Mn, Co, Ni, Cr), а також тонкі плівки на їх основі. Халькогенідні та оксидні сполуки напівпровідників $A^{II}B^{VI}$ суттєво відрізняються за розчинністю у їх кристалічній ґратці 3d- чи 4f-елементів перехідних металів. Для CdTe характерна низька рівноважна розчинність 3d-елементів, за винятком мангану; натомість у ZnO можливе формування твердих розчинів із значно вищим вмістом домішок. Незважаючи на фундаментальну і прикладну важливість, кількість праць, присвячених проблемам розчинності перехідних металів у сполуках $A^{II}B^{VI}$, механізмам їхнього входження до кристалічної ґратки, особливо за умов сильного легування, закономірностям утворення вторинних фаз, встановленню складу і морфології цих фаз та їхньому впливу на властивості легованого матеріалу, є дуже обмеженою.

Водночас зниження розмірності системи, зокрема перехід до двовимірних структур на основі досліджених у цій роботі магніторозчинених напівпровідників, призводить до трансформації обмінних взаємодій, що у поєднанні з квантово-розмірними ефектами зумовлює не лише перебудову енергетичного спектра, а й зміну характеру магнітного впорядкування. Це відкриває широкі перспективи практичного використання таких матеріалів у спінтроніці та наноелектроніці. Саме розв'язання цих питань визначає актуальність цієї роботи.

Зв'язок роботи із науковими програмами, планами, темами

Дисертаційне дослідження узгоджується з науковою тематикою та планами кафедри фізики та інформаційних систем Дрогобицького державного педагогічного університету імені Івана Франка. Основні результати дисертантом отримані в рамках виконання таких тем:

1. Кафедральна тема “Вирощування та дослідження електричних, магнітних і оптичних властивостей монокристалів A^2B^6 , A^3B^5 , оксишпінельних матеріалів та наногетероструктур на їх основі ” (2021–2025 роки).

2. Архітектоніка активних середовищ елементів світловипромінюючих систем: властивості, ієрархічна та інтерфейсна самоорганізація, (№ ДР 0120U102217, 2020 – 2022 рр)

3. “Фотополімерні матриці та наноносії при конструюванні біосенсорів для моніторингу стану довкілля та якості питної води” (2021–2023; державний реєстраційний номер 0121U109539).

4. Magnetism in Ukraine Initiative “Magnetism of (Cd,Cr)Te semiconductor crystals with self-assembled Cr-related doping-induced nanoprecipitates” (№#9918, 2023).

Мета і завдання дослідження

Метою роботи є встановлення закономірностей перебудови енергетичного спектра та магнітних взаємодій, а також зміни структури і фазового складу в об'ємних кристалах і тонких плівках напівпровідникових сполук CdTe і ZnO при введенні іонів 3d-елементів перехідних металів.

Для досягнення поставленої мети вирішувались наступні завдання:

1. Одержання сильно легованих Cr монокристалів CdTe модифікованим методом фізичного транспорту через газову фазу.
2. Застосування методу іонної імплантації для отримання тонких шарів CdTe з високою концентрацією Cr.
3. Встановлення технологічних режимів для отримання тонких плівок магніторозчинених напівпровідників на основі CdTe та ZnO з впровадженими іонами 3d-елементів: Mn, Cr, Co, Ni.
4. Дослідження структури, фазового складу та морфології об'ємних кристалів CdTe і тонких плівок ZnO, легованих 3d-елементами перехідних металів.
5. Дослідження фазового розшарування у монокристалах CdTe внаслідок їх сильного легування Cr під час вирощування та імплантації високих флюенсів іонів Cr⁺.
6. Вивчення еволюції морфології поверхонь зразків CdTe під дією іонного бомбардування високими флюенсами Cr⁺.
7. Встановлення закономірностей перебудови енергетичної структури, системи точкових та протяжних дефектів об'ємних кристалів CdTe і тонких плівок ZnO під дією легування 3d-елементами перехідних металів за оптичними спектрами пропускання.
8. Встановлення природи магнітного впорядкування, виявлення магнітної анізотропії та неоднорідностей в об'ємних кристалах CdTe і тонких плівках ZnO, легованих 3d-елементами перехідних металів.

Об'єкт дослідження

Об'ємні кристали та тонкі плівки напівпровідників CdTe та ZnO із впровадженими 3d-елементами перехідних металів: Mn, Cr, Co, Ni.

Предмет дослідження

Особливості впливу домішок 3d-елементів на структуру, фазовий склад, оптичні та магнітні властивості кристалів і тонких плівок напівпровідників CdTe та ZnO.

Методи дослідження

Структура, морфологія, хімічний та фазового склад зразків досліджувався методами: X-променевої дифрактометрії; скануючої електронної мікроскопії; енергодисперсійного X-променевого аналізу; хімічного селективного травлення; вторинної іонної мас-спектрометрії; скануючої трансмісійної електронної мікроскопії в режимі темного поля з висококутовим кільцевим детектором; високороздільної трансмісійної електронної мікроскопії; дифракції швидких електронів на відбивання; дифракції повільних електронів; атомно-силової мікроскопії.

Оптичні властивості зразків вивчалися методами інфрачервоної спектроскопії та комбінаційного розсіяння світла (раманівської спектроскопії).

Дослідження магнітних властивостей проводилися за допомогою методів: магнітометрії; електронного парамагнітного резонансу; магнітно-силової мікроскопії.

Наукова новизна одержаних результатів

Наукова новизна одержаних результатів полягає у тому, що вперше:

1. Здійснено сильне легування кристалів CdTe хромом шляхом його введення під час вирощування з парової фази та методом іонної імплантації. Показано, що обидва підходи дозволяють досягати концентрацій домішки, які перевищують її граничну рівноважну розчинність у матриці CdTe, експериментально оцінену на рівні 0,1 ат. %.

2. Встановлено, що перевищення межі розчинності хрому в CdTe призводить до фазового розшарування кристалографічного типу. Показано, що в кристалах CdTe:Cr, вирощених з парової фази, формується система кристалографічно впорядкованих квазідвовимірних преципітатів моноклінного Cr_3Te_4 , тоді як в імплантованих іонами Cr^+ шарах — нанопреципітати цієї сполуки. Визначено їхні орієнтаційні співвідношення з матрицею CdTe та запропоновано механізм їх утворення.

3. Досліджено еволюцію морфології поверхні полірованих зразків CdTe внаслідок бомбардування іонами Cr^+ за флюєнсів, що значно перевищують типові значення, застосовувані для іонної імплантації цієї сполуки. Показано, що таке опромінення призводить до інтенсивної ерозії поверхні та структурного

розупорядкування приповерхневого шару, проте не викликає його аморфізації, що підтверджує високу стійкість CdTe до радіаційних пошкоджень.

4. Встановлено закономірності формування морфології поверхні тонких плівок $\text{Zn}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}$ (Me: Mn, Co, Ni) залежно від виду легуючої домішки та умов синтезу. Показано, що впровадження іонів Mn^{2+} , Co^{2+} та Ni^{2+} по-різному впливає на швидкість росту окремих кристалографічних граней, унаслідок чого формуються характерні для кожної системи типи поверхневого рельєфу: однорідна поверхня для $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$, регулярні нанопрутики для $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ та конусоподібні виступи з наногранулами для $\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}$.

5. Встановлено, що сильне легування іонами хрому призводить до суттєвих змін механізмів оптичної екстинкції кристалів CdTe внаслідок перебудови системи точкових дефектів та утворення домішкових фаз. Показано, що розмиття експоненціального краю фундаментального поглинання зумовлене флуктуаціями локального електричного поля заряджених точкових дефектів, спричиненими неоднорідним розподілом домішки, а також розраховано їхню ефективну концентрацію. Визначено, що в середній та далекій ІЧ-областях спектра екстинкція визначається розсіянням світла на вторинних фазах, тоді як у ближній ІЧ-області додатковий внесок дає селективне поглинання, пов'язане з внутрішньоцентровими переходами замісних іонів Cr^{2+} . Розраховано концентрацію цих іонів, що дало змогу встановити механізми входження домішки в кристалічну ґратку CdTe.

6. Встановлено закономірності зміни краю фундаментального поглинання тонких плівок ZnO при легуванні 3d-елементами в широкому діапазоні концентрацій домішки, що зумовлені проявом *s,p-d*-обмінної взаємодії, та отримано емпіричні залежності ширини забороненої зони плівок від рівня легування.

7. Показано, що магнітне впорядкування у легованих під час вирощування кристалів CdTe:Cr та в матеріалі, імплантованому іонами Cr^+ , переважно визначається феромагнітними нанопреципітатами Cr_3Te_4 за наявності внеску матриці $\text{Cd}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Te}$. Встановлено, що вторинні домішкові фази спричинюють просторову магнітну неоднорідність і анізотропію цих матеріалів.

8. Встановлено феромагнітне впорядкування за кімнатної температури для тонких плівок $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ та $\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}$, отриманих методом іонно-плазмового напилення.

Практичне значення одержаних результатів

Отримані в дисертаційній роботі результати можуть бути використані під час розроблення технологій одержання магніторозчинених і композитних напівпровідникових матеріалів на основі сполук $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$ із заданими структурними, оптичними та магнітними властивостями.

1. Запропонований підхід, заснований на керованому преципітуванні домішок перехідних металів, відкриває можливість створення композитних матеріалів із феромагнітними нанокристаллами, вбудованими в напівпровідникову матрицю, що є перспективним для елементної бази спінтроники, магнітосенсорної техніки та наноелектроніки. Він може розглядатися як потенційна альтернатива епітаксійним технологіям формування таких гібридних структур.

2. Результати дослідження впливу високого флюенсу іонів Cr^+ на структуру та фазовий склад CdTe під час імплантації можуть бути використані для цілеспрямованого формування локальних магнітних областей і функціональних приповерхневих шарів із контрольованими магнітними властивостями.

3. Встановлені закономірності зміни оптичних властивостей об'ємних кристалів CdTe і тонких плівок ZnO , зумовлені зсувом краю фундаментального поглинання та внутрішньоцентровими переходами при легуванні $3d$ -елементами перехідних металів, можуть бути використані під час розроблення оптоелектронних матеріалів, зокрема активних середовищ твердотільних лазерів середнього ІЧ-діапазону, насичуваних поглиначів для пасивної модуляції добротності та світлодіодів із заданою довжиною хвилі випромінювання.

Особистий внесок здобувача

У роботі узагальнено результати досліджень за темою дисертації за період 2022 – 2026 рр. [1–30]. У ній використано результати робіт, виконаних у співавторстві. Здобувач брав участь у обговоренні та виборі напрямку досліджень, визначенні

методів дослідження, здійснював виміри, обробку, аналіз і інтерпретацію експериментальних даних. Ним виконано систематизацію та аналіз літературних даних за темою дисертаційного дослідження.

Здобувач модифікував технологічний процес отримання монокристалів CdTe на основі методу фізичного транспорту через парову фазу, підібрав оптимальні умови синтезу шихти та вирощування кристалів, а також модернізував експериментальні установки для їхнього синтезу й вирощування [3, 8, 9, 11, 12–14, 16–20, 23, 24, 27–30]. Ним вирощено монокристали CdTe [3, 8, 9, 11, 12–14, 16–20, 23, 24, 27–30] та частину тонких плівок ZnO [1, 2, 5–7, 10, 15, 21, 22, 25, 26], а також підготовлено зразки для більшості експериментальних досліджень.

На основі результатів структурних і оптичних досліджень здобувач встановив умови та причини фазового розшарування в кристалах CdTe, легованих Cr під час вирощування та імплантованих іонами Cr^+ , ідентифікував домішкові фази, визначив їх кристалографічну орієнтацію відносно матриці та запропонував механізм їх преципітації [3, 4, 8, 9, 11, 13, 14, 17, 19, 23, 27, 29, 30]. Ним пояснено еволюцію рельєфу поверхні хіміко-механічно полірованих та імплантованих зразків на основі аналізу результатів електронної дифракції, атомно-силової мікроскопії та спектроскопії комбінаційного розсіювання світла [4, 19, 23, 24, 27, 29, 30].

Здобувачем виявлено та пояснено залежність структури, фазового складу і морфології поверхні тонких плівок $\text{Zn}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}$ (Me: Mn, Co, Ni) від виду легуючої домішки та умов вирощування [1, 2, 6, 7, 10, 21, 25].

Здобувач виконав значну частину експериментальних вимірювань спектрів інфрачервоного пропускання кристалів CdTe та плівок ZnO, легованих 3d-елементами, розрахував спектральні залежності коефіцієнта оптичної екстинкції за експериментальними спектрами, встановив механізми поглинання і розсіювання світла та здійснив їх кількісний опис [1–3, 5, 7, 10, 12, 18, 20, 21, 22, 25, 26, 28].

Здобувач виконав інтерпретацію польових і температурних залежностей намагніченості кристалів CdTe, легованих Cr під час вирощування та імплантованих іонами Cr^+ , провів їх кількісний аналіз і на цій основі встановив природу магнітного впорядкування [8, 9, 13, 17, 19, 23, 27, 29]. Здобувачем виявлено магнітну анізотропію

й магнітну неоднорідність об'ємних кристалів CdTe та показано, що вони зумовлені наявністю вторинних домішкових фаз. Також ним інтерпретовано спектри електронного парамагнітного резонансу кристалів CdTe та плівок ZnO, легованих 3d-елементами, залежно від виду та концентрації домішки [1, 25].

Наукові положення та висновки дисертації, які виносяться на захист, належать здобувачу. Основна частина результатів, одержаних у межах дисертаційного дослідження, доповідалася автором особисто на конференціях.

Апробація результатів дисертації

Основні результати викладених у дисертаційній роботі досліджень доповідалися і обговорювалися на наукових конференціях і семінарах:

1. Науковий семінар “Оптика і спектроскопія кристалів”, присвячений 150-річчю кафедри експериментальної фізики Львівського національного університету імені Івана Франка, 8 грудня 2022 року, Львів, Україна.

2. X Міжнародна науково-практична конференція студентів та викладачів факультету фізики, математики, економіки та інноваційних технологій “Актуальні проблеми сучасної науки”, 10–11 травня 2023 року, Дрогобич, Україна.

3. International research and practice conference “Nanotechnology and nanomaterials” (NANO-2023), August 16–19, 2023, Bukovel, Ukraine.

4. XIX International Freik Conference on Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems, October 09–14, 2023, Ivano-Frankivsk.

5. Міжнародна науково-практичної конференція студентів та викладачів факультету фізики, математики, економіки та інноваційних технологій “Актуальні проблеми сучасної науки”, 25–26 квітня 2024 року, Дрогобич, Україна.

6. XI-th International Conference “Topical Problems of Semiconductor Physics”. Drohobych, Ukraine, May 27-31, 2024.

7. XI Conference of Nanotechnology. Lublin, Poland, June 30–July 5, 2024.

8. International research and practice conference “Nanotechnology and nanomaterials” (NANO-2024), August 21–24, 2024, Uzhhorod, Ukraine.

9. Workshop “Magnetism for Ukraine Initiative” of IEEE Magnetics Society, November 14, 2024, Kyiv, Ukraine.

10. Конференція молодих вчених з фізики напівпровідників «Лашкарівські читання – 2025» з міжнародною участю, 3–4 квітня 2025 року, Київ, Україна.

11. II Międzynarodowa Konferencja “Bezpieczeństwo Energetyczno-Ekologiczne Surowców Rozproszonych”, 25 kwietnia 2025 r., Stalowa Wola, Polska.

12. XII Міжнародна науково-практична конференція студентів та викладачів факультету фізики, математики, економіки та інноваційних технологій “Актуальні проблеми сучасної науки”, 6–7 травня 2025 року.

13. X Українська наукова конференція з фізики напівпровідників УНКФН-10, 26-30 травня 2025 року, Ужгород, Україна.

14. International scientific and technical conference “Laser Technologies. Lasers and Their Application” (LTLA-2025), June 26-27, 2025, Truskavets, Ukraine.

15. XX International Freik Conference on Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems, October 6–10, 2025, Ivano-Frankivsk, Ukraine.

16. XII International Conference “Topical Problems of Semiconductor Physics”, May 25-28, 2026, Drohobych, Ukraine.

Публікації. Основні результати дисертаційної роботи викладено у 30 друкованих працях, з них 1 наукова стаття опублікована у виданні, що входить до списку наукових фахових видань України та проіндексованих у наукометричних базах даних Web of Science Core Collection та/або Scopus, та 3 наукові статті, опубліковані у періодичних наукових виданнях, проіндексованих у наукометричних базах даних Web of Science Core Collection та/або Scopus, країн, які входять до Організації економічного співробітництва та розвитку, а також 26 тез доповідей на міжнародних наукових конференціях і семінарах.

Об’єм і структура дисертації

Дисертаційна робота складається зі вступу, п’яти розділів, висновків, списку використаних джерел (269 найменувань). Робота викладена на 231 сторінці, містить 75 рисунків і 2 таблиці.

РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД РЕЗУЛЬТАТІВ ІЗ ВИВЧЕННЯ ЗМІНИ ЕНЕРГЕТИЧНОЇ СТРУКТУРИ, ЕЛЕКТРОННИХ ТА МАГНІТНИХ СТАНІВ У НАПІВПРОВІДНИКОВИХ СПОЛУКАХ $A^{II}B^{VI}$ ВНАСЛІДОК ЛЕГУВАННЯ $3d$ - ЕЛЕМЕНТАМИ.

Легування напівпровідникових сполук $A^{II}B^{VI}$ $3d$ -елементами з метою отримання магніторозчинених напівпровідників здійснюють уже понад півстоліття. За цей час накопичено значний обсяг експериментальних і теоретичних досліджень, присвячених впливу домішок перехідних металів на структуру, електронні, оптичні та магнітні властивості цих матеріалів.

У цьому розділі, в основному, здійснено огляд робіт, результати яких безпосередньо пов'язані з дослідженнями, проведеними під час виконання представленої дисертації та виконаними для подібних матеріалів. Основну увагу приділено сучасним уявленням про механізми входження $3d$ -домішок у кристалічну матрицю сполук $A^{II}B^{VI}$, опису модифікації їх електронної структури та виникнення магнітного впорядкування внаслідок такого входження, а також закономірностям зміни їхніх оптичних спектрів. Особливий акцент зроблено на проблемах обмеженої розчинності магнітних домішок, їх неоднорідного просторового розподілу, фазового розшарування та впливу цих явищ на природу магнетизму в магніторозчинених напівпровідниках на основі сполук $A^{II}B^{VI}$. Саме ці питання нині перебувають у центрі уваги дослідників, але наразі залишаються недостатньо вивченими.

1.1. Кристалічна і зонна структура та оптичні властивості сполук $A^{II}B^{VI}$, легованих $3d$ -елементами перехідних металів.

1.1.1. Вплив легування $3d$ -елементами на кристалічну структуру та параметри гратки сполук $A^{II}B^{VI}$.

Більшість напівпровідникових сполук типу $A^{II}B^{VI}$ за нормальних термодинамічних умов кристалізуються в кубічній структурі цинкової обманки

(сфалериту) або в гексагональній структурі вюрциту, де кожний аніон (атом неметалу) В оточений чотирма катіонами (атомами металу) А, розміщеними у вершинах тетраедра (рис.1.1).

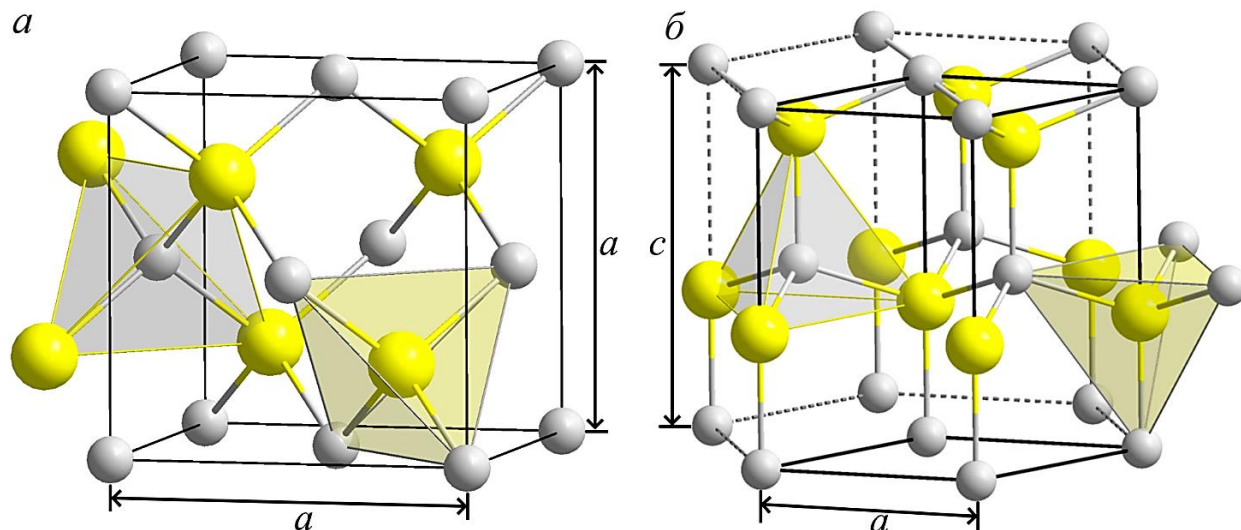


Рис. 1.1. Стандартна елементарна комірка структури сфалериту (а) і вюрциту (б).

Атоми металу позначені сірими кульками, а атоми неметалу – жовтими.

Для об'ємного CdTe стабільною кристалічною фазою є саме сфалерит (кубічна структура цинкової обманки), тоді як вюрцитна структура є метастабільною та може формуватися лише за спеціальних умов росту у системах пониженої розмірності (тонких плівках, наноструктурах) [1–3]. Параметр ґратки кубічного нелегованого CdTe варіюється в діапазоні значень $a = 6,480\text{--}6,488 \text{ \AA}$ залежно від ступеня його стехіометрії [4]. Елементарна комірка структури сфалериту має гранецентровану кубічну (ГЦК) ґратку Браве, кожен вузол якої містить базис із пари атомів Cd і Te. Відстань між атомами базису становить одну чверть просторової діагоналі кубічної комірки. Еквівалентно, цю структуру можна розглядати як дві взаємно проникні гранецентровані кубічні підґратки, причому підґратка Cd зміщена відносно підґратки Te на $\frac{1}{4}$ вектора $[111]$. Розташування атомів аналогічне структурі алмазу, однак атоми Cd і Te займають почергові щільно упаковані площини типу $\{111\}$, тому ці площини є полярними.

Для ZnO, навпаки, термодинамічно стабільною за нормальних умов кристалічною фазою є вюрцит, тоді як структура сфалериту є метастабільною і може

формуватися лише за спеціальних умов, переважно у епітаксійних тонких плівках, вирощених на кубічних підкладках [5]. Параметри ґратки нелегованого ZnO зі структурою вюрциту становлять $a = 3,22475\text{--}3,2501$ і $c = 5,2042\text{--}5,2075$ Å згідно з даними різних досліджень [6, 7]. Елементарна комірка вюрциту має просту гексагональну ґратку Браве з базисом із чотирьох атомів (двох Zn і двох O). Її можна розглядати як дві взаємно проникні гексагональні щільноупаковані підґратки, зміщені одна відносно одної вздовж осі c . Уздовж напрямку $[0001]$ атомні площини, утворені лише катіонами Zn або лише аніонами O, чергуються між собою, внаслідок чого площини типу $\{0001\}$ є полярними.

Два валентні електрони атомів II групи та шість валентних електронів атомів VI групи забезпечують утворення чотирьох тетраедрично орієнтованих ковалентних зв'язків, що відповідає sp^3 -гібридизації валентних орбіталей у кристалі. Водночас сполуки $A^{II}B^{VI}$ характеризуються помітною іонною складовою хімічного зв'язку, зумовленою зміщенням електронної густини до атомів неметалу, які мають вищу електронегативність порівняно з атомами металу. Тому хімічний зв'язок у цих матеріалах має проміжний характер між ковалентним і іонним. Загалом, зі збільшенням різниці електронегативностей компонентів зростає іонність хімічного зв'язку та підвищується схильність сполук до кристалізації у структурі вюрциту. Навпаки, зі збільшенням атомного номера елемента VI групи різниця електронегативностей компонентів, ступінь іонності зв'язку та ширина забороненої зони, як правило, зменшуються. Ступінь іонності по Філіпсу становить 0,616 для ZnO і 0,717 для CdTe [8].

Заміщення катіонів металу в кристалічній ґратці об'ємних кристалів і плівок сполук $A^{II}B^{VI}$ елементом із незаповненою $3d$ -оболонкою саме по собі майже ніколи не призводить до зміни типу материнської кристалічної структури, за винятком твердих розчинів $Zn_{1-x}Mn_xSe$, де спостерігається поліморфний перехід від сфалериту до вюрциту у діапазоні концентрацій $x = 0,3\text{--}0,33$ [9]. Це пов'язано з тим, що кінцевий компонент MnSe за нормальних умов кристалізується у гексагональній структурі.

Вважається, що параметри кристалічної ґратки всіх магніторозчинених напівпровідників $A_{1-x}^{II}Mn_xB^{VI}$ дуже добре підпорядковуються закону Вегарда у вигляді:

$$a = (1 - x)a_{A^{II}B^{VI}} \pm xa_{MnB^{VI}}, \quad (1.1)$$

де a_{MnTe} – стала ґратки гіпотетичної фази MnTe зі структурою цинкової обманки.

На рис. 1.2, a показано залежність параметра ґратки для телуридів кадмію, ртуті та цинку від вмісту марганцю, наведену у [10]. Примітно, що екстраполяція до $x = 1$, яка відповідає параметру ґратки гіпотетичної фази MnTe зі структурою цинкової обманки, є однаковою для всіх трьох твердих розчинів. Таким чином, незважаючи на те, що MnTe зі структурою цинкової обманки в природі не існує, тверді розчини $A^{II}Mn_xB^{VI}$ можна розглядати як істинний псевдобінарний сплав у відповідній системі.

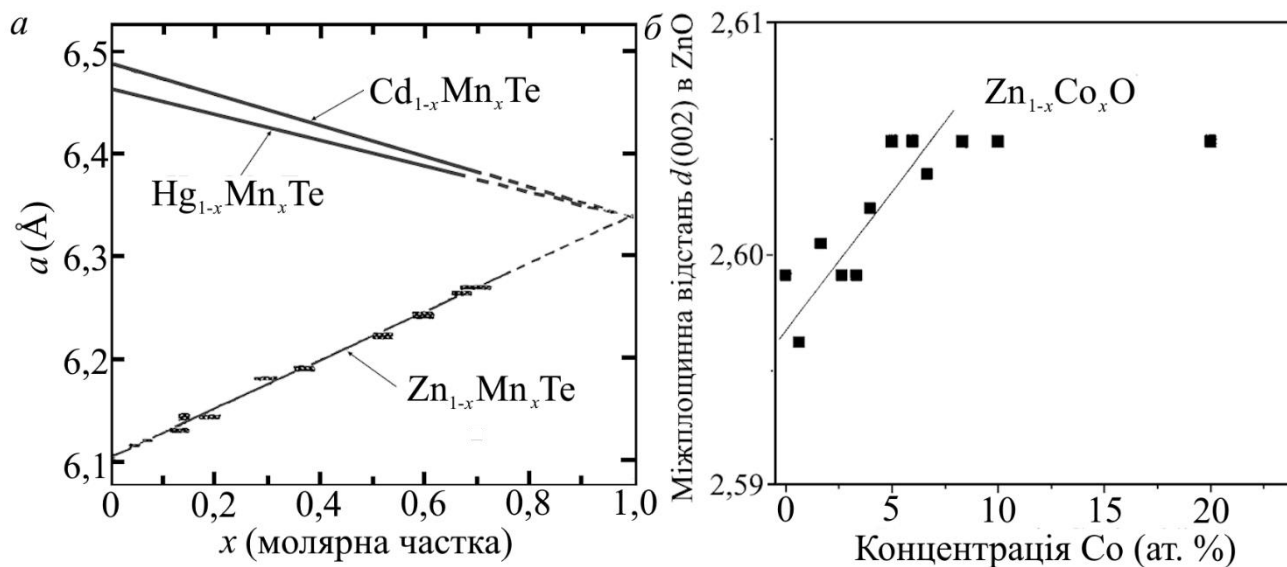


Рис. 1.2. Залежність параметра ґратки від концентрації Mn у потрійних твердих розчинах $Cd_{1-x}Mn_xTe$, $Zn_{1-x}Mn_xTe$ та $Hg_{1-x}Mn_xTe$ згідно з даними роботи [10] (а); залежність міжплощинної відстані $d(002)$ від концентрації Co для тонких плівок $Zn_{1-x}Co_xO$ згідно з даними роботи [17] (б).

Для інших 3d-домішок область існування відповідних твердих розчинів, як правило, є значно вужчою через їхню низьку рівноважну розчинність у кристалічній матриці. У роботі [11] було повідомлено про лінійне зменшення сталої ґратки

$\text{Cd}_{1-x}\text{Co}_x\text{Te}$ при збільшенні концентрації кобальту до $x = 0,022$, а у роботі [12] – сталої ґратки $\text{Cd}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Te}$ при збільшенні концентрації хрому аж до $x = 0,05$, що розглядувалося як доказ існування твердого розчину у цих діапазонах. Проте, як буде показано далі, у системах із низькою розчинністю домішки лінійна зміна параметра ґратки не може однозначно свідчити про формування однофазного твердого розчину.

На відміну від сполук зі структурою цинкової обманки, у легованому оксиді цинку універсальної залежності параметрів ґратки від концентрації $3d$ -домішок не спостерігається. У більшості робіт параметри ґратки визначали за положеннями дифракційних максимумів (002), (100) і (101). Було встановлено, що у достатньо широкому діапазоні концентрацій для систем $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ та $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ ці параметри змінюються майже лінійно зі збільшенням вмісту домішки, що узгоджується із законом Вегарда [13–16]. Однак із наближенням до межі розчинності домішки така залежність може порушуватися внаслідок утворення вторинних фаз і накопичення дефектів, що проілюстровано на рис. 1.2, б для ZnO , легованого Co [17]. Окрім того, абсолютні значення сталих ґраток із номінально однаковим складом, повідомлені різними дослідниками, можуть значно відрізнятися, що вказує на суттєвий вплив методу та технологічних умов вирощування.

Отже, хоча зміна параметрів кристалічної ґратки тонких плівок ZnO , легованих $3d$ -елементами, широко використовується як одна з ознак заміщення катіонів Zn^{2+} іонами домішки, вона не є достатнім критерієм утворення однорідного твердого розчину. Достовірне встановлення механізму входження домішки потребує комплексного застосування методів локального структурного, композиційного та спектроскопічного аналізу.

1.1.2. Зміна зонної структури напівпровідникових сполук $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$ внаслідок впровадження іонів перехідних металів.

Фізичні властивості напівпровідників значною мірою визначаються їхньою електронною зонною структурою, яка задає ширину забороненої зони, ефективні

маси носіїв заряду, спектри міжзонних оптичних переходів та особливості взаємодії носіїв із домішками і дефектами. Теоретичні розрахунки зонної структури, виконані із застосуванням різних теоретичних методів, показують, що для більшості сполук $A^{II}B^{VI}$ характерною є прямозонна енергетична структура, в якій мінімум зони провідності та максимум валентної зони розташовані в центрі зони Бріллюена (точка Γ). Це зумовлює високу ймовірність прямих міжзонних оптичних переходів і, відповідно, інтенсивне поглинання та випромінювання світла поблизу краю фундаментального поглинання. Ширина забороненої зони за температури 2 К становить $E_g \approx 1,606$ еВ для CdTe і $E_g \approx 3,435$ еВ для ZnO [8].

Схематичне зображення структури валентної зони та зони провідності для сполук $A^{II}B^{VI}$ з кубічною та гексагональною кристалічними ґратками поблизу точки Γ наведено на рис. 1.3, а, б. На рис. 1.3, в наведено приклади чисельного розрахунку електронної зонної структури для CdTe [18], а на рис. 1.3, г – для ZnO [19].

У випадку цинкової обманки (рис. 1.3, а) рівень дна зони провідності Γ_6 формується s -орбіталями ($l = 0$) атомів кадмію і є двічі виродженим ($J = L + S = 1/2$; $m_j = \pm 1/2$). Верх валентної зони утворений p -станами атомів телуру ($l = 1$), є чотирикратно виродженим при Γ_8 ($J = L + S = 3/2$; $m_j = \pm 3/2, \pm 1/2$) і двічі виродженим при Γ_7 ($J = L - S = 1/2$; $m_j = \pm 1/2$). Унаслідок спин-орбітальної взаємодії валентна зона розщеплюється на дві підзони: верхню чотирикратно вироджену підзону Γ_8 , яка відповідає важким (hh) і легким (lh) діркам, та нижню двократно вироджену підзону Γ_7 , відокремлену енергією спин-орбітального розщеплення Δ_0 . Для CdTe величина розщеплення становить близько 0,9 еВ, що є однією з найбільших серед сполук $A^{II}B^{VI}$.

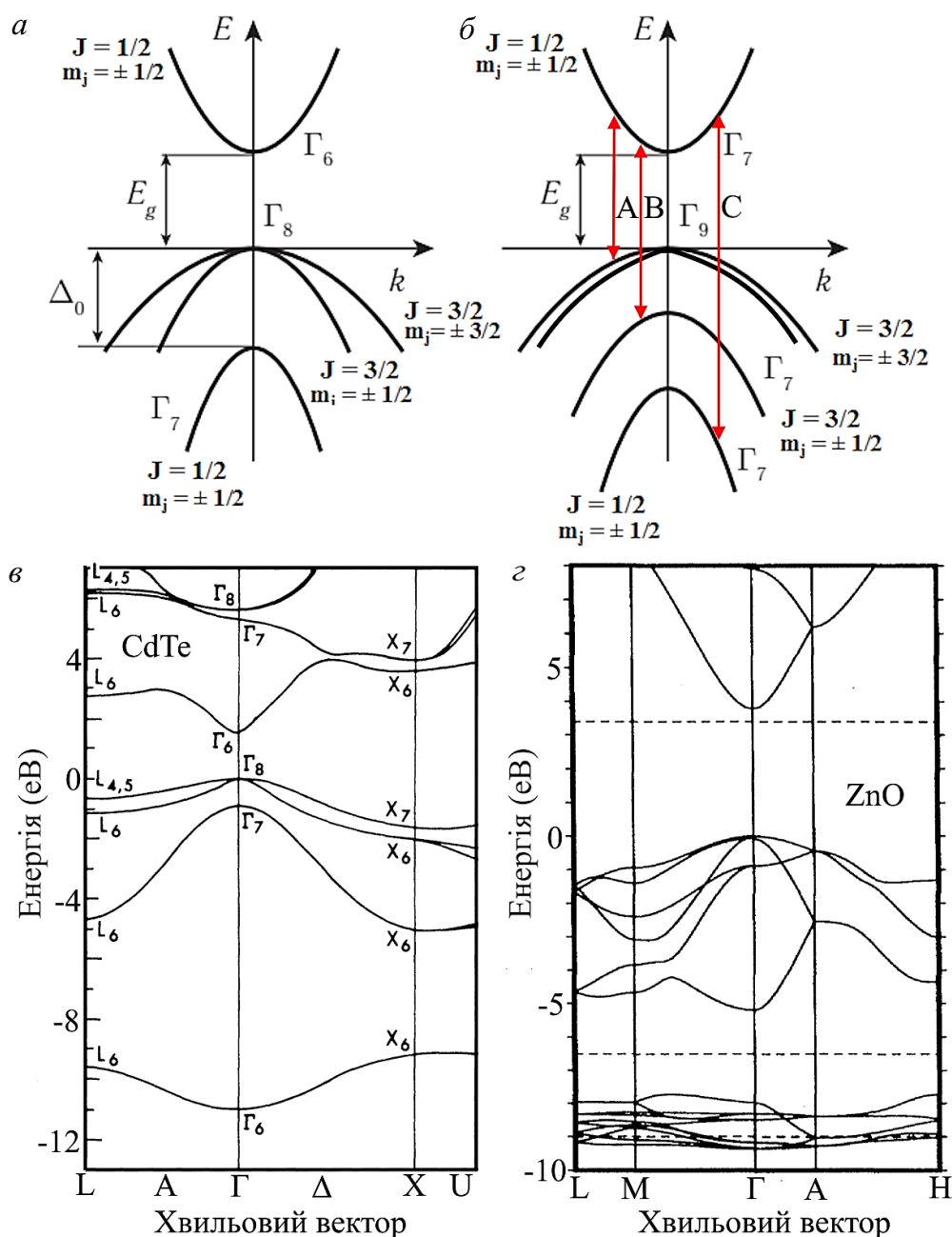


Рис. 1.3. Схематичне зображення енергетичних зон поблизу центру зони Бріллюена для напівпровідників $A^{II}B^{VI}$ зі структурою сфалериту (а) і вюрциту (б). Приклади теоретично розрахованих електронних зонних структур: CdTe, отриманої методом нелокальних емпіричних псевдопотенціалів (в) [18], та ZnO, розрахованих методом функціоналу густини в наближенні локальної густини з поправкою на самовзаємодію (SIC-LDA) (г) [19].

На відміну від напівпровідників зі структурою цинкової обманки, валентна зона напівпровідників зі структурою вюрциту розщеплюється не лише спін-орбіальною

взаємодією, а й кристалічним полем, зумовленим гексагональною симетрією ґратки. Результаті поблизу точки Γ формуються три валентні підзони. Їх взаємне розташування визначається співвідношенням між енергіями кристалічного Δ_{cr} та спин-орбітального Δ_{so} розщеплень. Унаслідок цього в оптичних спектрах таких кристалів спостерігаються серії екситонних переходів: А, В, С. Для ZnO характерні велике кристалічне розщеплення ($\Delta_{cr} \approx 40-50$ меВ) і дуже мала за абсолютною величиною від'ємна енергія спин-орбітального розщеплення (від $\Delta_{so} \approx -5$ до $\Delta_{so} \approx -15$ меВ), тому верхні валентні підзони володіють симетріями Γ_7 , Γ_9 і Γ_7 .

Мінімум зони провідності має симетрію Γ_7 і сформований s -станами атомів цинку, тоді як валентна зона утворена p -станами атомів кисню. Внаслідок гексагональної симетрії кристалічної ґратки ефективні маси носіїв заряду і дисперсія енергетичних зон є анізотропними, тобто залежать від напрямку відносно осі c .

Перебудову зонної структури напівпровідників $A^{II}B^{VI}$ внаслідок замісного легування іонами перехідних металів найповніше вивчено для випадку Mn^{2+} . Результати ранніх досліджень викладено, наприклад, у оглядових працях [10, 20]. У них було встановлено, що електронна зонна структура твердих розчинів якісно подібна до структури відповідних бінарних сполук $A^{II}B^{VI}$ з тим самим типом кристалічної ґратки [10, 20]. Кількісно, зонна структура цих твердих розчинів поступово еволюціонує від структури вихідної бінарної сполуки $A^{II}B^{VI}$ до структури бінарної сполуки MnB^{VI} . Хоча такий перехід не є строго лінійною функцією концентрації Mn, наближення віртуального кристалу достатньо добре описує зміну низки параметрів електронної структури, включно із шириною забороненої зони.

Впровадження іонів перехідних металів у кристалічну матрицю сполук $A^{II}B^{VI}$ призводить до появи локалізованих $3d$ -станів, електронна структура яких визначається внутрішньоатомною обмінною взаємодією, розщепленням d -рівнів у кристалічному полі оточення та p - d -гібридизацією [21–23]. Розглянемо це детальніше.

Якщо іон перехідного металу заміщує катіон у вузлі ґратки з тетраедричною координацією (симетрія T_d), його $3d$ -орбіталі взаємодіють із s - та p -орбіталями найближчих аніонів. Така взаємодія, відома як p - d -гібридизація, найбільш виражена

для орбіталей симетрії t_2 (dxy , dyz , dxz). Унаслідок цього утворюються зв'язуючі (t_b) стани, розташовані у валентній зоні, та антизв'язуючі (t_a) стани, які зміщуються в область забороненої зони. Натомість орбіталі симетрії e (dz^2 і dx^2-y^2) через слабе перекривання з p -орбітальми лігандів майже не гібридизуються і формують локалізовані незв'язані стани. Саме така будова енергетичних рівнів у більшості випадків забезпечує високоспіновий основний стан домішкового іона, оскільки внутрішньоатомне обмінне розщеплення перевищує розщеплення, зумовлене кристалічним полем тетраедричного оточення.

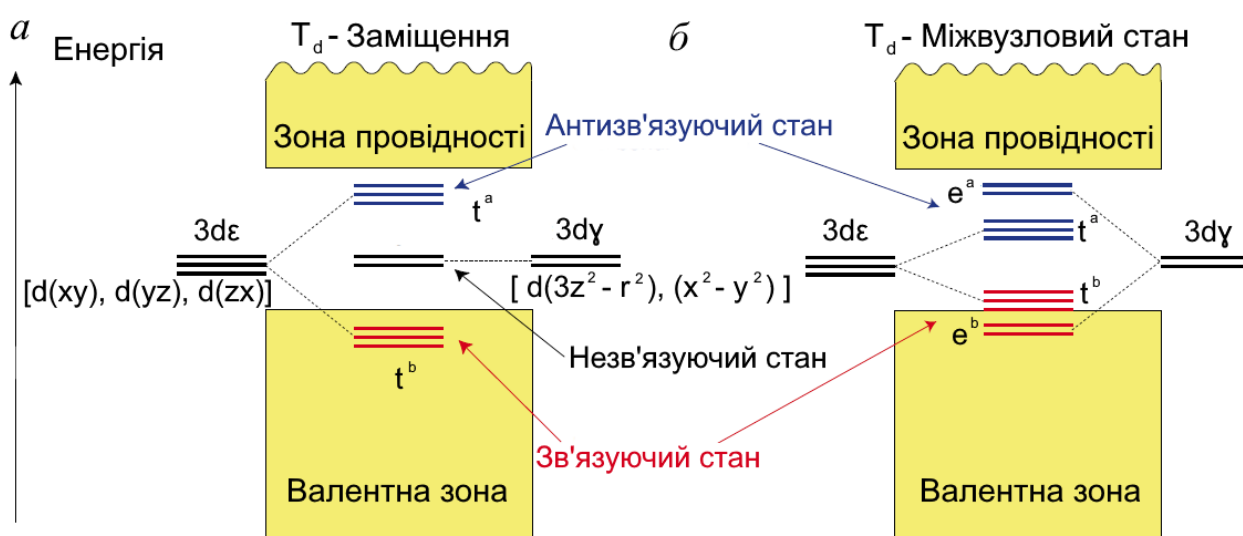


Рис. 1.4. Схема електронної структури $3d$ -домішок перехідних металів у напівпровідниках $A^{II}B^{VI}$ при: a – замісному; $б$ – міжвузловому розташуванні в тетраедричному оточенні (T_d) [21].

Суттєво інша ситуація реалізується у випадку міжвузлового розміщення домішок. У міжвузловій позиції як t_2 -, так і e -орбіталі можуть ефективно гібридизувати з s - і p -станами оточуючих атомів. При цьому взаємодія e -орбіталей із p -орбітальми другої координаційної сфери, що утворюють октаедричне оточення, є сильнішою, ніж взаємодія t_2 -орбіталей із найближчими сусідами. Унаслідок цього порядок енергетичних рівнів на міжвузлових позиціях змінюється порівняно із замісними домішками: антизв'язуючі стани t_a та локалізовані стани e міняються місцями, що призводить до принципово іншої електронної структури домішкового центру.

За скінченних концентрацій домішки окремі локалізовані $3d$ -стани перекриваються між собою, утворюючи домішкові смуги. Сато та співавтори [21] здійснили *ab initio* розрахунки для моделі, в якій концентрація домішок перехідного металу становить 5 ат.%, а їхні магнітні моменти вважаються впорядкованими феромагнітно. Їхні результати, наведені на рис. 1.5 для випадку замісного легування ZnO і ZnTe марганцем і хромом, показують, що в магніторозчинених напівпровідниках $A^{II}B^{VI}$ смуги зв'язуючих станів t_b розташовуються у верхній частині валентної зони, антизв'язуючих станів t_a – у забороненій зоні, а незв'язуючі стани e займають проміжне положення між ними. Для ZnO і ZnTe ця схема є якісно однаковою, хоча енергетичне положення домішкових смуг визначається будовою валентної зони конкретної матриці. Зокрема, у ZnTe, де валентна зона сформована Te $5p$ -станами, домішкові $3d$ -смуги розташовані ближче до її вершини, ніж у ZnO, валентна зона якого утворена переважно $2p$ -станами кисню [21].

Подальший розвиток цієї теорії був запропонований Дітлем (Dietl) [24], який показав, що у ZnO, легovanому Mn або Co, сильна p - d гібридизація між локалізованими $3d$ -станами домішкових іонів та p -станами валентної зони робить можливим утворення зв'язаного діркового стану типу Жанга-Ріса (Zhang-Rice), а спектральна густина валентної зони розщеплюється на зв'язуючий і антизв'язуючий стани. Оскільки оптичні міжзонні переходи відбуваються до антизв'язуючого стану, який формує край валентної зони, зі збільшенням концентрації магнітної домішки оптична ширина забороненої зони зростає. Крім того, ця модель пояснює аномально малу величину та зміну знака ефективної p - d обмінної константи, отриманої з магнітооптичних експериментів, порівняно з оцінками [25].

Хоча p - d -гібридизація призводить до утворення домішкових d -смуг, для Mn^{2+} їхня ширина є порівняно невеликою. Тому в багатьох випадках електронну структуру цих домішкових станів із достатньою точністю можна описувати моделлю локалізованих атомноподібних d -орбіталей, модифікованих тетраедричним кристалічним полем. Саме такий підхід використовується для інтерпретації внутрішньоцентрових d - d -переходів у $A^{II}Mn_xB^{VI}$ [12, 20].

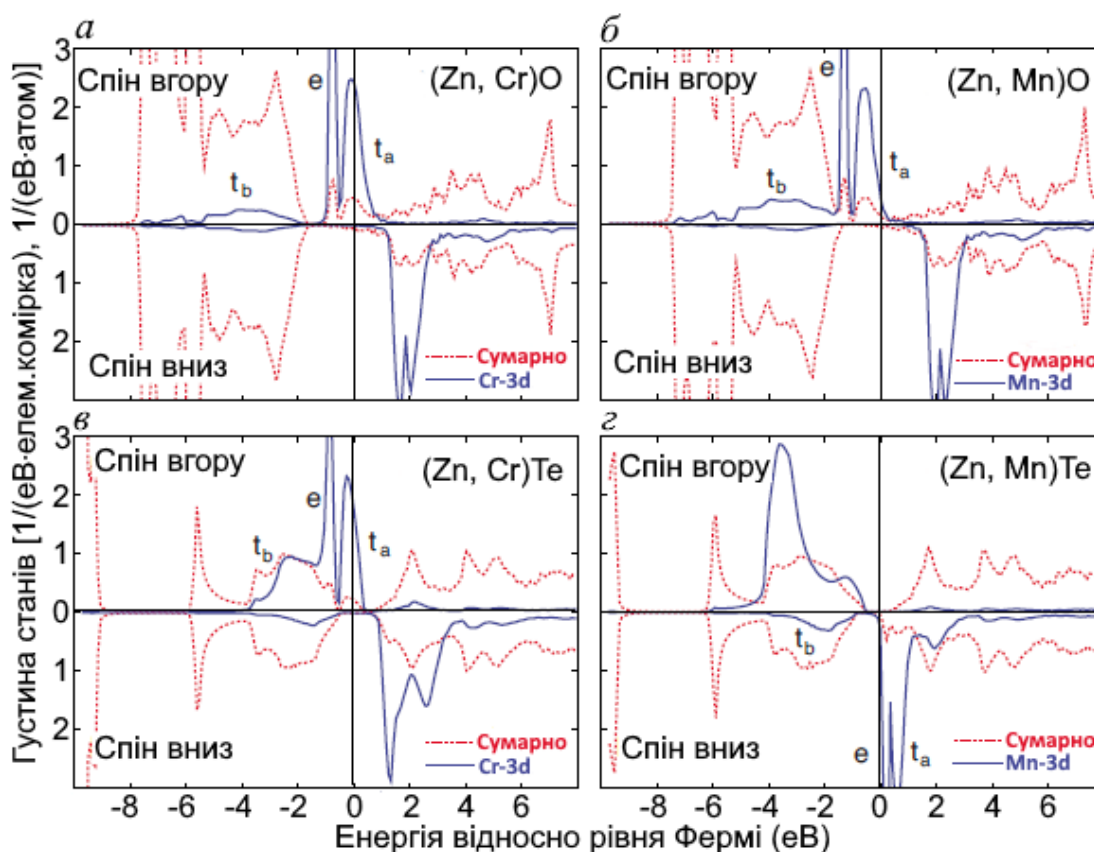


Рис. 1.5. Розраховані густини електронних станів (DOS) магніторозчинених напівпровідників ZnO (а, б) та ZnTe (в, г), легованих Cr (а, в) і Mn (б, г). Пунктиром показано повну густину станів, суцільними лініями – парціальну густину 3d-станів домішкових атомів. Розрахунки виконано за припущення феромагнітного впорядкування для концентрації домішки 5 ат.% [21].

Для іона Mn^{2+} з напівзаповненою оболонкою $3d^5$ основним станом вільного іона є терм 6S ($L = 0$, $S = 5/2$). Через відсутність орбітального моменту він не розщеплюється кристалічним полем, а спин-орбітальна взаємодія практично не впливає на його енергію. У тетраедричному кристалічному полі кристала йому відповідає стан 6A_1 . Натомість збуджені стани, що виникають унаслідок зміни орієнтації спину одного з d -електронів, істотно розщеплюються кристалічним полем, утворюючи низку мультиплетних рівнів, схематично показаних на рис. 1.6, а.

Для вільного іона Mn^{2+} переходи між основним станом 6S і збудженими мультиплетами є забороненими правилами відбору. Однак у кристалічній ґратці спин-орбітальна взаємодія та відсутність центру інверсії частково знімають цю заборону. У

результаті стають можливими внутрішньоцентрові $d-d$ -переходи, найважливішим з яких є перехід ${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_1$, енергія якого становить приблизно 2,1 еВ. За високих концентрацій Mn ($x \geq 0,1$) саме цей перехід визначає край оптичного поглинання, перекриваючи фундаментальне міжзонне поглинання.

Електронна структура іона Cr^{2+} у сполуках $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$ є значно складнішою, ніж для Mn^{2+} . Її детальну модель запропонували Валлін (Vallin) та співавтори [26], врахувавши одночасну дію кристалічного поля, спин-орбітальної взаємодії та ефекту Яна–Теллера (рис. 1.6, б). На відміну від Mn^{2+} , іон Cr^{2+} має електронну конфігурацію $3d^4$, для якої основний терм вільного іона 5D характеризується ненульовим орбітальним моментом ($L = 2$). У тетраедричному кристалічному полі він зазнає значного розщеплення на нижній рівень 5T_2 і верхній рівень 5E . При цьому основним станом іона Cr^{2+} у сполуках $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$ є 5T_2 , тоді як стан 5E є першим збудженим електронним станом. Енергетичний інтервал між ними визначається насамперед параметром кристалічного поля Δ і становить близько 0,65–0,75 еВ залежно від конкретної напівпровідникової матриці.

Оскільки як основний стан 5T_2 , так і збуджений стан 5E є орбітально виродженими, вони нестійкі відносно ян-теллерівських спотворень. Унаслідок взаємодії електронів з локальними коливаннями найближчих аніонів відбувається додаткове зняття виродження, причому можливі як статичний, так і динамічний ефекти Яна–Теллера залежно від співвідношення між енергією електрон-фононної взаємодії та енергією пружної деформації ґратки. Для більшості $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$ сполук експериментальні спектри найкраще описуються саме моделлю динамічного ефекту.

Кожний із ян-теллерівських станів додатково розщеплюється спин-орбітальною взаємодією. Хоча константа спин-орбітальної взаємодії для Cr^{2+} є значно меншою за енергію розщеплення кристалічним полем, вона зумовлює тонку структуру рівнів і поляризаційні властивості оптичних переходів. Отже, електронна структура центра Cr^{2+} у напівпровідниках $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$ формується внаслідок сукупної дії кристалічного поля, ефекту Яна–Теллера та спин-орбітальної взаємодії.

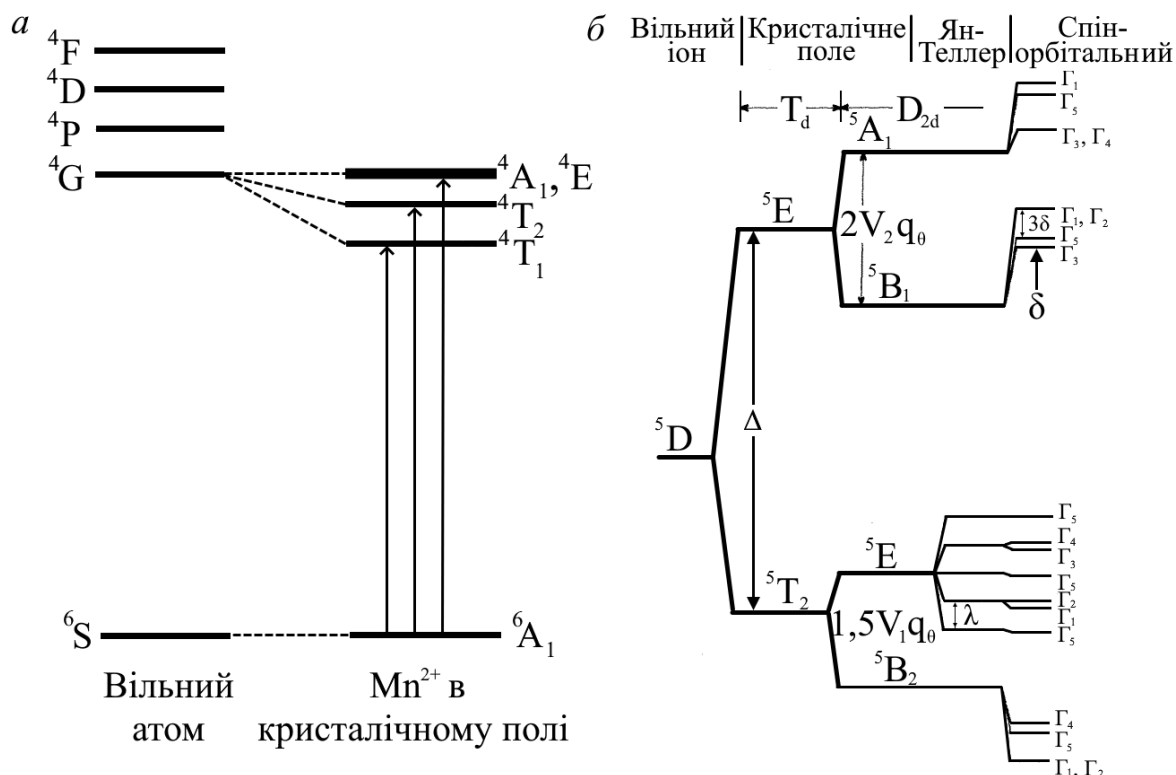


Рис. 1.6. Схематична діаграма розщеплення енергетичного рівня іонів Mn^{2+} (а) і Cr^{2+} (б) в тетраедричному оточенні в кристалічній ґратці напівпровідників $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$. Дані узяті з робіт [10] і [26] відповідно.

Закономірності формування електронної структури $3d$ -домішок у ряді сполук $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$ ілюструє схема, наведена на рис. 1.7. На ній показано розщеплення термів іонів перехідних металів у тетраедричному кристалічному полі. Видно, що характер розщеплення залежить від електронної конфігурації домішкового іона: зі зміною числа $3d$ -електронів змінюються симетрія основного стану, послідовність мультиплетних рівнів і набір дозволених внутрішньоцентрових переходів, що зумовлює суттєві відмінності оптичних і магнітних властивостей різних $3d$ -домішок у напівпровідниках $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$.

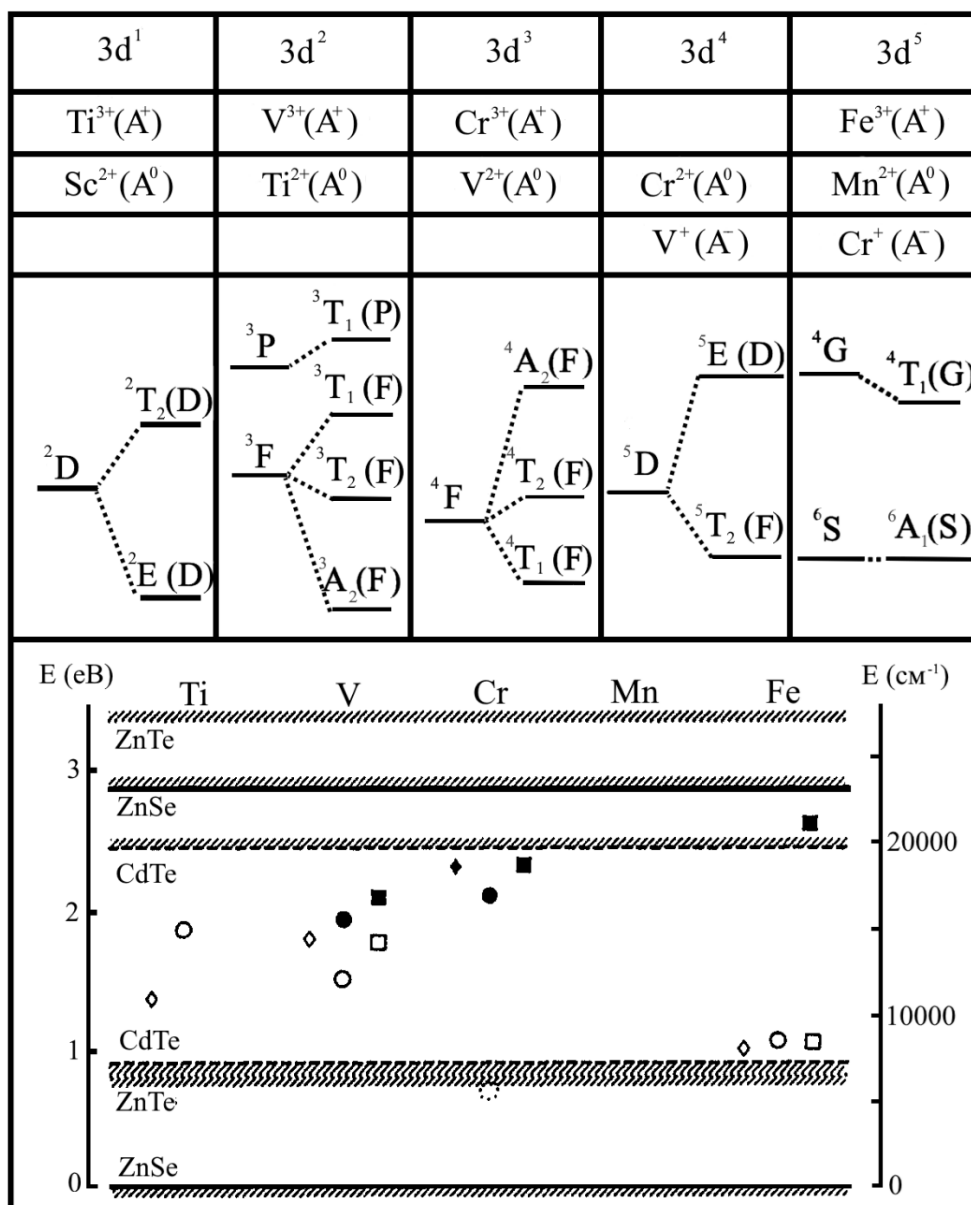


Рис. 1.7. Схема розщеплення термів іонів перехідних металів у тетраедричному кристалічному полі та положення донорних і акцепторних рівнів $3d$ -домішок у забороненій зоні кристалів CdTe, ZnTe і ZnSe за даними роботи [27].

Нижня частина рис. 1.7 ілюструє положення глибоких домішкових рівнів $3d$ -елементів у забороненій зоні CdTe, ZnTe та ZnSe, визначене експериментально. Видно, що більшість $3d$ -домішок утворює глибокі локальні донорні та акцепторні рівні, енергетичне положення яких визначається як електронною конфігурацією домішкового іона, так і властивостями напівпровідникової матриці. Ці рівні можуть ефективно захоплювати електрони або дірки, суттєво впливаючи на електричні, оптичні та магнітні властивості матеріалу.

1.1.3. Вплив легування 3d-елементами на оптичні спектри сполук $A^{II}B^{VI}$.

Оптичні властивості магніторозчинених напівпровідників на основі сполук $A^{II}B^{VI}$ значною мірою визначаються перебудовою їхньої електронної зонної структури, що відбувається внаслідок введення до кристалічної ґратки домішок 3d-перехідних металів. Основні закономірності такої перебудови було розглянуто в попередньому підпункті.

Насамперед, при замісному легуванні іонами перехідних металів змінюється енергетичне положення країв валентної зони та зони провідності внаслідок $p-d$ -гібридизації між локалізованими станами домішкових іонів і зонними станами напівпровідникової матриці. Це призводить до зміни ширини забороненої зони та положення краю фундаментального поглинання. Оптичну ширину забороненої зони твердих розчинів $A_{1-x}^{II}Mn_xB^{VI}$ зазвичай експериментально визначають зі спектрів екситонного поглинання чи випромінювання, а також шляхом аналізу енергетичної залежності коефіцієнта поглинання поблизу краю фундаментального поглинання в межах відповідних теоретичних моделей. Однак у першому випадку зі збільшенням концентрації домішки x ідентифікація відповідного переходу ускладнюється через розширення спектральних ліній, зумовлене неупорядкованістю твердого розчину. У другому випадку за високих концентрацій Mn^{2+} край фундаментального поглинання може маскуватися інтенсивними смугами внутрішньоцентрового поглинання, пов'язаними з переходами в 3d-оболонці іонів Mn^{2+} .

Аналіз літературних даних виявляє дві характерні закономірності зміни ширини забороненої зони магніторозчинених напівпровідників $A_{1-x}^{II}Mn_xB^{VI}$. По-перше, зі збільшенням вмісту марганцю за сталої температури ширина забороненої зони, як правило, зростає. По-друге, при екстраполяції експериментальних залежностей до $x = 1$, що відповідає гіпотетичній сполуці MnB^{VI} зі структурою цинкової обманки або вюрциту, отримують близькі значення ширини забороненої зони. При цьому її величина визначається насамперед природою неметалу і практично не залежить від катіона, що входить до складу твердого розчину. Ці закономірності проілюстровано

на рис. 1.8, *a* для системи $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$. Експериментально отримані вирази залежностей $E_g(x)$ для інших халькогенідів кадмію і цинку наведено у огляді [20].

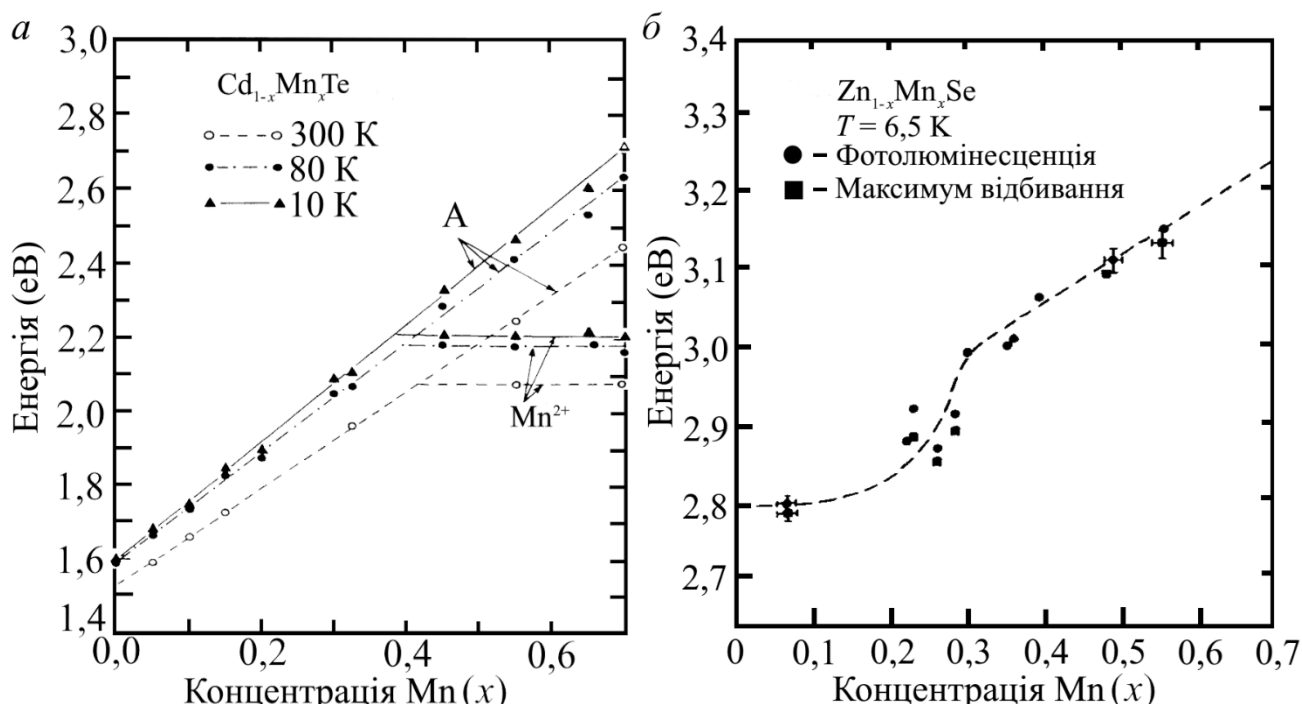


Рис. 1.8. Залежність ширини забороненої зони потрійних твердих розчинів від концентрації Mn: *a* – $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ згідно з даними [10]; *б* – $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ (*б*) згідно з даними [28]. Ширину зони для $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ визначали за положенням вільного екситона А, горизонтальні лінії відповідають внутрішньоцентровому переходу

$${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_1 \text{ іона } \text{Mn}^{2+}.$$

Лінійна залежність є лише наближенням першого порядку, яке відображає загальну тенденцію зміни ширини забороненої зони в магніторозчинених напівпровідниках. Наприклад, у деяких з них виявлено помітний негативний вигин залежності $E_g(x)$ в області малих концентрацій Mn [20], який було пояснено s – d - та p – d -обмінною взаємодією зонних електронів із локалізованими $3d$ -електронами іонів Mn [28]. Цей ефект проілюстровано на рис. 1.8, *б*. Проте зазначені відхилення від лінійної залежності, хоча й виявляються експериментально, загалом залишаються незначними.

Для інших $3d$ -домішок у халькогенідах $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$ дані щодо залежності $E_g(x)$ є обмеженими через їхню обмежену рівноважну розчинність у кристалічній ґратці цих

сполук. У роботі [12] було повідомлено про лінійне зменшення оптичної ширини забороненої зони у монокристалах $\text{Cd}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Te}$, а у роботі [29] – про її лінійне збільшення у монокристалах $\text{Cd}_{1-x}\text{Co}_x\text{Se}$ при збільшенні концентрації домішок до $x = 0,05$. Для $\text{Cd}_{1-x}\text{Co}_x\text{Te}$ зростання ширини зони підтверджено до значення $x = 0,022$ [11]. У всіх випадках величина E_g визначалася з вимірювання коефіцієнта відбивання, а отримані результати пов'язувалися з перебудовою зонної структури при утворенні твердого розчину.

Експериментальні дослідження показали, що зміна оптичної ширини забороненої зони ZnO при легуванні $3d$ -елементами визначається взаємодією локалізованих $3d$ -станів із зонною структурою кристалу, а також впливом домішкових станів і структурних дефектів. Характер цих змін залежить від природи й концентрації домішки, а також умов синтезу матеріалу.

У випадку тонких плівок $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ більшість досліджень [14, 30–33] свідчить про збільшення ширини забороненої зони зі зростанням концентрації марганцю, незалежно від методу їх отримання та структури. Якісно така залежність узгоджується з даними для інших магніторозчинених напівпровідників $\text{A}_{1-x}^{\text{II}}\text{Mn}_x\text{B}^{\text{VI}}$. Вона пояснюється простою моделлю віртуального кристалу [12, 20], оскільки оксид марганцю MnO характеризується значно більшою шириною забороненої зони ($E_g \approx 4,2$ еВ), а також відповідає теоретичним передбаченням для випадку сильної p – d гібридизації [21, 22]. У роботі [14] концентраційну залежність апроксимовано лінійною функцією $E_g = 3,273 + 1,32x$ (еВ) до $x = 0,35$ (рис. 1.9). Водночас, за даними досліджень спектрів оптичного поглинання роботи [34] ця залежність не є лінійною, а описується виразом $E_g = 3,270 + 2,762x - 4,988x^2$ (еВ). Також зі збільшенням вмісту Mn спостерігається розмиття краю фундаментального поглинання, що свідчить про зростання ступеня структурного розупорядкування та формування хвостових станів у забороненій зоні [32]. Крім концентрації домішки, на величину E_g істотно впливають і умови синтезу плівок. Зокрема, при отриманні $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ методом піролізу аерозолі підвищення температури підкладки лише на 100°C призводило до збільшення оптичної ширини забороненої зони приблизно на 2 % [33].

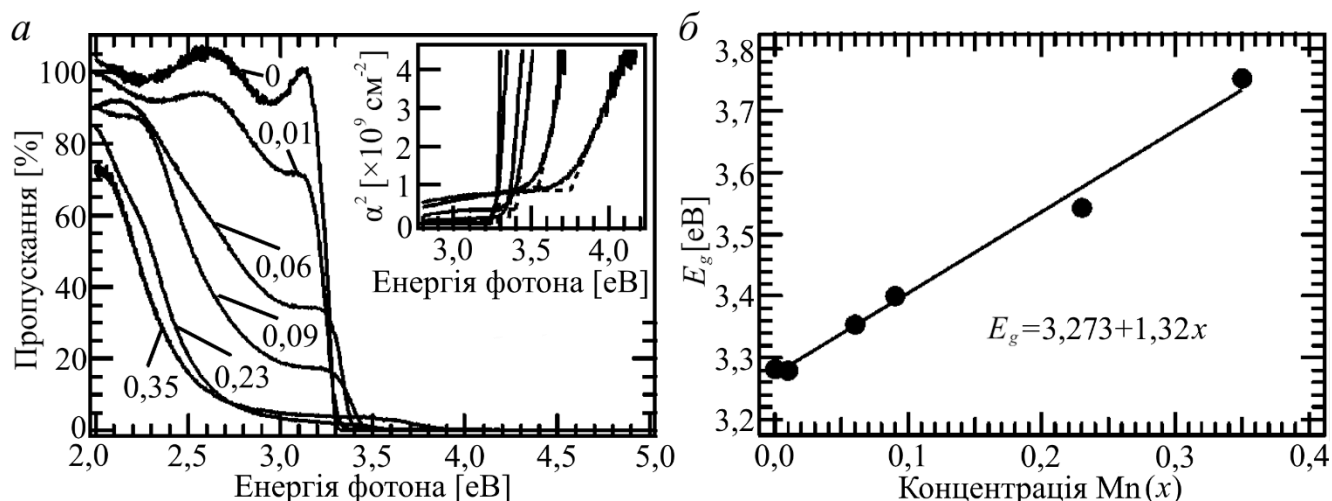


Рис. 1.9. Спектри пропускання плівок $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ за кімнатної температури для різних концентрацій домішки (а). На вставці – визначення оптичної ширини зони методом Таука. б – концентраційна залежність оптичної ширини забороненої зони.

Дані роботи [14].

У більшості досліджень тонких плівок $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$, де оптичну ширину забороненої зони визначали за краєм фундаментального поглинання методом Таука, повідомляється про її нелінійне зменшення зі зростанням концентрації кобальту [31, 34–37]. Деяке її збільшення для $x = 0.2$, зафіксоване у [37], пояснювалося тим, що ефект Бурштейна–Мосса, зумовлений заповненням нижніх станів зони провідності, переважає ефект звуження забороненої зони, спричинений сильним легуванням. Проте результати, отримані методом екситонної спектроскопії на високоякісних епітаксійних шарах $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$, навпаки, свідчать про збільшення ширини забороненої зони зі зростанням концентрації домішки [38], що узгоджується з теоретично передбаченим ефектом сильної p – d гібридизації у цій сполуці [21, 22, 38]. Така розбіжність, імовірно, пов'язана з різною чутливістю цих методів до електронних локалізованих станів, хвостів Урбаха та структурних дефектів.

У низці досліджень тонких плівок $\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}$ повідомляється про монотонне зменшення оптичної ширини їх забороненої зони зі зростанням концентрації домішки [39–41], що не може бути пояснено у рамках моделі віртуального кристалу. Зокрема, у роботі [40] показано, що найбільш інтенсивне зменшення ширини забороненої зони

відбувається за концентрацій до 4 ат. %, а подальше легування призводить до менш вираженої зміни E_g . Використовуючи однодомішкову модель Андерсона, автори пояснили цей ефект гібридизацією $3d$ -станів нікелю з $2p$ -станами кисню, яка спричинює зміщення вершини валентної зони до вищих енергій, а дна зони провідності – до нижчих, зменшуючи ширину забороненої зони. За високих концентрацій домішки додатковий внесок пов'язаний із формуванням октаедрично координованих центрів Ni та утворенням фази NiO, що частково компенсує звуження забороненої зони. Водночас автори роботи [41] пов'язували зсув краю фундаментального поглинання із $s,p-d$ обмінною взаємодією, опосередкованою вакансіями кисню, концентрація яких зростає зі збільшенням вмісту домішки.

Для сполук $Zn_{1-x}Cr_xO$ дані є обмеженими. В експериментальних дослідженнях тонких плівок, отриманих методом електрохімічного осадження, повідомляється про зменшення E_g від 3,31 до 3,18 еВ зі зростанням концентрації Cr, що проявляється у червоному зміщенні краю фундаментального поглинання [42]. Водночас результати розрахунків з перших принципів передбачають збільшення оптичної ширини забороненої зони внаслідок легування Cr. Це пояснюється тим, що введення атомів хрому зміщує рівень Фермі до зони провідності, внаслідок чого зростає енергія між максимумом валентної зони та незаповненими електронними станами, а край фундаментального поглинання зміщується у короткохвильову область [43].

Друга група оптичних явищ обумовлена появою локалізованих $3d$ -рівнів домішкових іонів усередині забороненої зони або поблизу її країв. Ці рівні спричиняють виникнення внутрішньоцентрових оптичних переходів, які проявляються як у спектрах поглинання, так і у спектрах люмінесценції. Вони пов'язані з переходами між мультиплетними рівнями незаповненої $3d$ -оболонки домішкових іонів, сформованими внаслідок спільної дії електрон-електронної взаємодії, кристалічного поля, спин-орбітальної взаємодії та ефекту Яна–Теллера. Ці переходи широко використовують для ідентифікації домішкових центрів, визначення їхнього зарядового стану, координації, параметрів кристалічного поля та локальної симетрії їхнього оточення.

міжелектронної кулонівської взаємодії. Результати аналізу спектрів поглинання іонів перехідних металів у тетраедричному оточенні в ґратках багатьох сполук $A^{II}B^{VI}$ описані у роботах [20, 26, 44, 45].

Як приклад на рис. 1.10, *а, б* наведено оптичні спектри для нанострижнів оксиду цинку, легованого кобальтом, а на рис. 1.10, *в, г* – їх інтерпретацію в рамках теорії кристалічного поля, пов'язану з внутрішньоцентровими переходами іонів T_d кристалічної ґратки ZnO [46]. Слід зауважити, що вимірювання спектрів збудження фотолюмінесценції (рис. 1.10, *б*) дало змогу виявити перехід ${}^4A_2 \rightarrow {}^2T_1$, відсутній у спектрі оптичного пропускання (рис. 1.10, *а*).

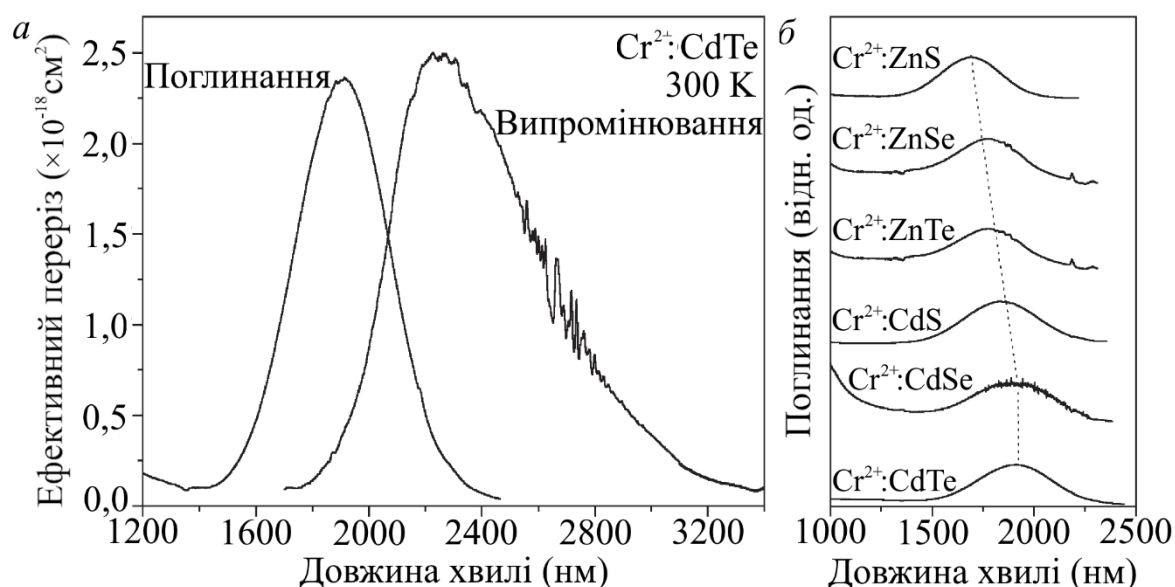


Рис. 1.11. Спектри поглинання та люмінесценції CdTe, легованого хромом (*а*), а також спектри поглинання для інших сполук $A^{II}B^{VI}$ (*б*) та потрійних сполук II–VI за кімнатної температури. Дані роботи [47].

На рис. 1.11, *а* наведено спектри поглинання та люмінесценції монокристала CdTe:Cr²⁺ за кімнатної температури [47]. Обидві смуги відповідають спін-дозволеному внутрішньоцентровому переходу ${}^5T_2 \rightarrow {}^5E$ (рис. 1.11, *б*), однак максимум смуги випромінювання зміщений у довгохвильову область порівняно з максимумом поглинання. Такий стоксовий зсув зумовлений релаксацією локального кристалічного оточення іона Cr²⁺ після електронного збудження. Значна ширина обох смуг

зумовлена насамперед сильною електрон-фононною взаємодією, а також ефектом Яна–Теллера.

На рис. 1.11, б показано спектри поглинання Cr^{2+} у низці халькогенідів $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$ [47]. Зменшення енергії внутрішньоцентрового переходу у ряді $\text{ZnS}-\text{ZnSe}-\text{ZnTe}-\text{CdSe}-\text{CdTe}$ пов'язане зі зменшенням величини розщеплення кристалічного поля, яке визначається сукупністю кристалохімічних параметрів матриці, насамперед довжиною зв'язку $\text{Cr}-\text{халькоген}$ та ступенем його ковалентності. Форма смуг у всіх досліджених матеріалах залишається подібною, що свідчить про однакову природу внутрішньоцентрового переходу ${}^5T_2 \rightarrow {}^5E$ для іонів Cr^{2+} у тетраедричному координаційному оточенні.

Наостанок слід зазначити, що значний інтерес до дослідження внутрішньоцентрових переходів у напівпровідниках $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$, легованих $3d$ -елементами, зумовлений перспективами використання цих матеріалів як активних середовищ твердотільних лазерів середнього інфрачервоного діапазону, насичуваних поглиначів для пасивної модуляції добротності лазерів, а також активних елементів тонкоплівкових електролюмінесцентних пристроїв із заданою довжиною хвилі випромінювання [47–49].

1.2. Основні моделі магнітного впорядкування сполук $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$ внаслідок легування $3d$ -елементами перехідних металів.

Головним наслідком легування сполук $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$ $3d$ -елементами перехідних металів є виникнення в них магнітного впорядкування, яке значною мірою визначає перспективи практичного застосування цих матеріалів, зокрема у спінтроніці. Для пояснення природи такого впорядкування запропоновано низку моделей, що описують різні механізми обмінної взаємодії між локалізованими магнітними моментами. Нижче стисло розглянуто найважливіші з них. Виклад ґрунтується

переважно на оглядових роботах [6, 50–53], у яких узагальнено сучасні уявлення про магнітну взаємодію в магніторозчинених напівпровідниках.

Природа магнітного впорядкування в таких напівпровідниках визначається обмінною взаємодією між локалізованими магнітними моментами іонів перехідних металів. У загальному випадку її описують гамільтоніаном Гейзенберга [54]:

$$\hat{H} = -2 \sum_{i < j} J_{ij} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j, \quad (1.1)$$

де J_{ij} – інтеграл обмінної взаємодії між магнітними іонами; $\mathbf{S}_i$ і $\mathbf{S}_j$ – оператори їхніх спінових моментів.

Якщо $J_{ij} > 0$, мінімум енергії системи досягається за паралельної орієнтації спінів, що відповідає феромагнітному стану. При $J_{ij} < 0$ енергетично вигідною є антипаралельна орієнтація спінів, яка призводить до антиферомагнітного впорядкування. Таким чином, знак і величина інтеграла обміну визначають характер магнітного впорядкування матеріалу.

Найпростішим механізмом магнітної взаємодії є прямий обмін (*direct exchange*), який виникає внаслідок безпосереднього перекривання хвильових функцій неспарених електронів сусідніх магнітних атомів. Його ефективність визначається ступенем перекривання локалізованих $3d$ -орбіталей сусідніх магнітних іонів і тому дуже швидко зменшується зі збільшенням відстані між ними. У випадку магніторозчинених напівпровідників класу $A^{II}B^{VI}$ іони перехідних металів ізовалентно заміщують катіони кристалічної ґратки та розташовані на відстанях, що значно перевищують характерний радіус локалізації їхніх $3d$ -електронів. Через слабе перекривання локалізованих d -орбіталей прямий обмін у таких системах практично не реалізується. Це твердження справедливе і для однорідних твердих розчинів заміщення $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ і $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$, у яких навіть за високих концентрацій домішки магнітні іони залишаються статистично розподіленими у катіонній підґратці. Саме тому для опису їхніх магнітних властивостей необхідно розглядати непрямі механізми обмінної взаємодії.

Механізм суперобмінної (*superexchange*) взаємодії був розвинений Андерсоном (Anderson) для пояснення магнітних властивостей діелектриків і широкозонних напівпровідників [55] (рис 1.12). Ця взаємодія реалізується між магнітними іонами, які взаємодіють через проміжний немагнітний аніон (для сполук $A^{II}B^{VI}$ – халькоген або кисень) і зумовлена p - d -гібридизацією їхніх електронних станів із локалізованими $3d$ -станами магнітних іонів. У рамках теорії збурень величина суперобмінної взаємодії визначається ступенем p - d -гібридизації, енергією перенесення заряду між аніоном і катіоном та внутрішньоатомним кулонівським відштовхуванням.

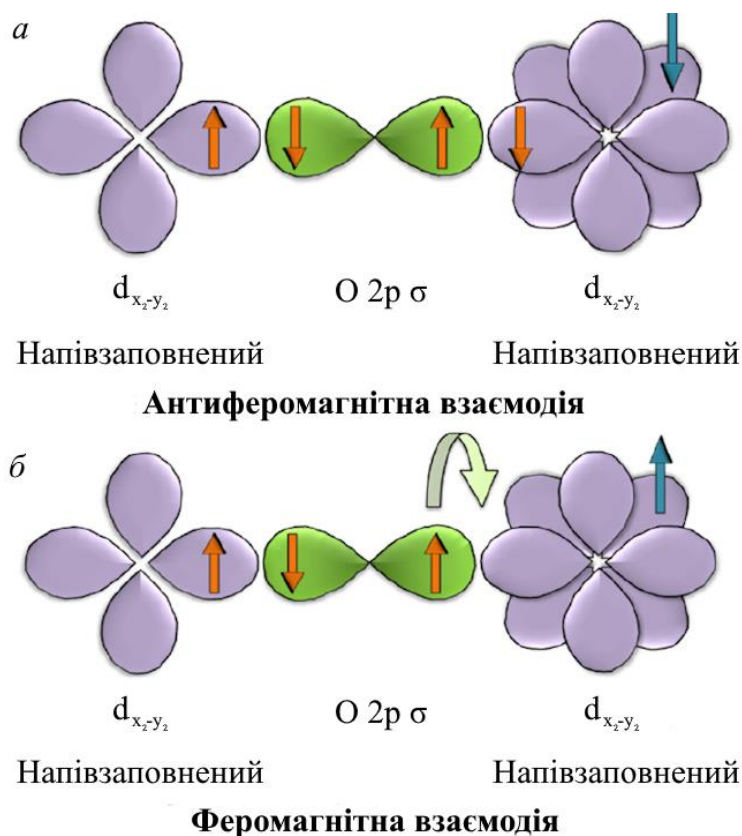


Рис. 1.12. Схематичне зображення антиферомагнітної (а) та феромагнітної (б) суперобмінної взаємодії в оксидах.

Саме суперобмінна взаємодія визначає магнітні властивості більшості магніторозчинених напівпровідників на основі Mn. Іони Mn^{2+} мають електронну конфігурацію $3d^5$, що відповідає напівзаповненій d -оболонці та спіну $S = 5/2$. При ізовалентному заміщенні катіонів вони не змінюють концентрацію носіїв заряду, тому

взаємодія між ними здійснюється виключно через аніони кристалічної ґратки. Внаслідок цього для твердих розчинів $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$, $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ та інших аналогічних систем характерна взаємодія між найближчими магнітними іонами, що є переважно антиферромагнітною (рис. 1.13, а) у повному узгодженні з результатами *ab initio* розрахунків авторів робіт [56, 57].

При випадковому заміщенні катіонних станів фрустрація обмінної взаємодії в трійках спінів і більших кластерах іонів Mn призводить до заморожування спінів та формування стану спінового скла (рис. 1.13).

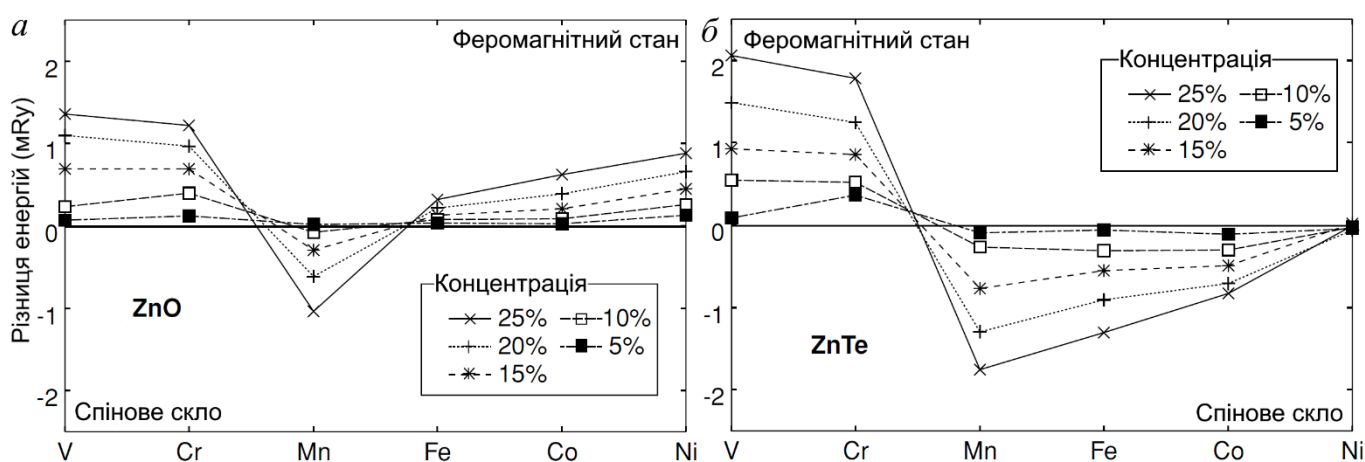


Рис. 1.13. Енергетична стійкість феромагнітного стану в магніторозчинених напівпровідниках на основі: а – ZnO ; б – ZnTe , легованих іонами V, Cr, Mn, Fe, Co і Ni. Дані наведено з роботи [8].

Слід зазначити, що суперобмінна взаємодія не завжди призводить до антиферромагнетизму. Для деяких електронних конфігурацій іонів перехідних металів, зокрема Cr, Co або Ni, а також за певної геометрії кристалічної ґратки він може бути феромагнітним. Так, розрахунки, виконані Бліновським (Blinowski) зі співавторами [58] у межах моделі сильного зв'язку (*tight-binding approximation*), показали, що для іонів Cr^{2+} , розташованих у тетраедричному кристалічному полі, суперобмінна взаємодія може бути феромагнітною ($J_{ij} > 0$), як це проілюстровано на рис. 1.13. Саме тому під час аналізу магнітних властивостей сильно легованих сполук $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$ необхідно враховувати й інші механізми взаємодії, насамперед подвійний обмін та обмін, опосередкований носіями заряду.

Механізм подвійного обміну (*double exchange*) реалізується в системах, де магнітні іони одного й того самого перехідного металу перебувають у двох різних валентних станах. Цей механізм запропоновано Зенером (Zener) [59] та розвинено Андерсоном і Хасегавою (Anderson, Hasegawa) [60]. На відміну від суперобмінної взаємодії, яка ґрунтується на віртуальному перенесенні електронів, подвійний обмін пов'язаний із реальним квантовим переходом електронів між сусідніми магнітними іонами через проміжний аніон (рис. 1.14). Найефективніше він реалізується у сполуках із металевим типом провідності або в системах, що перебувають поблизу переходу Андерсона–Мотта, як це має місце, наприклад, у манганітах [61]. Феромагнітне впорядкування при цьому виникає внаслідок зменшення кінетичної енергії електронів. За паралельної орієнтації спінів сусідніх магнітних іонів квантовий перенос електронів між ними стає найбільш ймовірним, що призводить до розширення d -зони і, відповідно, до зниження повної енергії системи. Таким чином, саме феромагнітна конфігурація виявляється енергетично найвигіднішою.

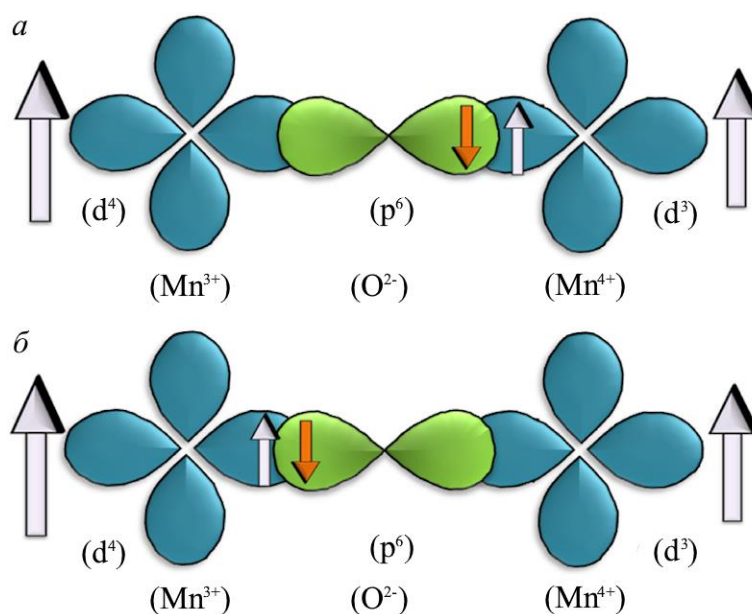


Рис. 1.14. Схематичне зображення механізму подвійного обміну Зенера.

Подвійний обмін можна розглядати як граничний випадок p - d -моделі Зенера за сильної p - d -гібридизації, коли в забороненій зоні формується домішкова зона. У рамках цієї моделі температура Кюрі досягає максимального значення, якщо домішкова зона є наполовину заповненою, тобто концентрації магнітних іонів у двох

валентних станах є приблизно однаковими. Для манганітів це відповідає випадку, коли концентрації іонів Mn^{3+} і Mn^{4+} є близькими між собою.

У класичних магніторозчинених напівпровідниках $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$, легованих Mn, механізм подвійного обміну практично не реалізується, оскільки марганець входить до кристалічної ґратки переважно у двовалентному стані. Водночас для систем, легованих хромом, його внесок принципово можливий за умови одночасної присутності іонів Cr^{2+} і Cr^{3+} . У ряді робіт, виконаних у межах теорії функціонала густини (DFT) [62, 63], феромагнітний основний стан CdTe, легованого Cr, пояснюють формуванням частково заповненої домішкової t_2 -смуги поблизу рівня Фермі. При ізовалентному заміщенні атомів Cd іонами Cr^{2+} локалізовані t_2 -стани, що виникають унаслідок розщеплення $3d$ -рівнів тетраедричним кристалічним полем, зі зростанням концентрації Cr унаслідок їх перекривання та p - d -гібридизації утворюють таку смугу. Її розширення призводить до зменшення кінетичної енергії електронів і стабілізації феромагнітного стану, що автори інтерпретують як прояв механізму подвійного обміну Зенера.

На відміну від розглянутих вище механізмів, які ґрунтуються на взаємодії між сусідніми магнітними іонами, у магніторозчинених напівпровідниках із достатньою концентрацією делокалізованих носіїв заряду істотну роль може відігравати далекодійна непряма обмінна взаємодія, опосередкована цими носіями. Найбільш відомою моделлю такого типу є модель Зенера в наближенні середнього поля (*mean-field Zener model*), запропонована Дітлем та співавторами для опису феромагнітного впорядкування в магніторозчинених напівпровідниках [64, 65]. Вона є розвитком класичної моделі непрямої обмінної взаємодії Рудермана–Кіттеля–Касуї–Йосіди (*Ruderman–Kittel–Kasuya–Yosida*, RKKY), адаптованої до напівпровідникових систем з урахуванням особливостей їхньої зонної структури і магнітокристалічної анізотропії. Згідно з цією моделлю, короткі міжатомні зв'язки у широкозонних напівпровідниках забезпечують сильну p - d -обмінну взаємодію між дірками валентної зони, сформованої переважно p -орбіталями аніонів, і локалізованими магнітними моментами іонів перехідних металів, що заміщують катіони кристалічної ґратки (рис. 1.15).

Відповідно до моделі Дітля, температура Кюрі визначається конкуренцією між феромагнітною та антиферомагнітною обмінними взаємодіями, при цьому враховується анізотропія обмінної взаємодії, зумовлена спін-орбітальною взаємодією в кристалічній матриці. Використовуючи цю модель, автори розраховували температуру Кюрі для низки магніторозчинених напівпровідників, зокрема сполук $A^{II}B^{VI}$, та показали, що вона зростає зі збільшенням концентрації магнітних іонів і дірок.

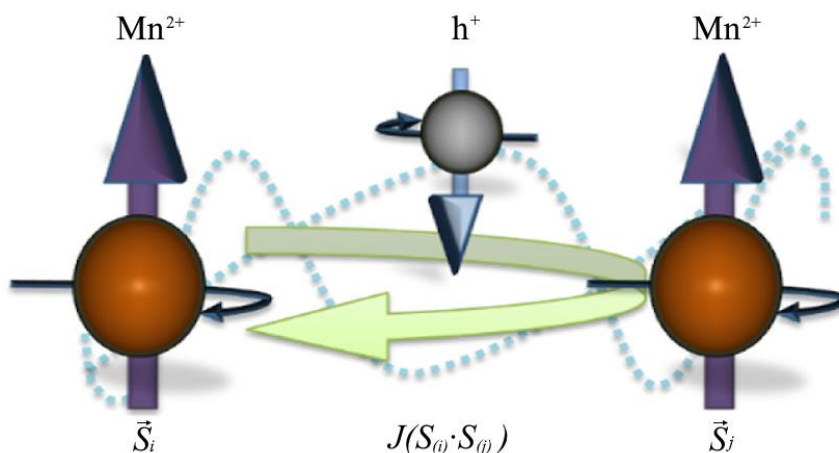


Рис. 1.15. Схематичне зображення обмінної взаємодії між іонами Mn, опосередкованої делокалізованими дірками.

Модель Дітля передбачає, що феромагнітні кореляції між іонами Mn, які заміщують катіони кристалічної ґратки, опосередковуються дірками, створеними мілкими акцепторними домішками. Тому високотемпературне феромагнітне впорядкування очікується насамперед у матеріалах р-типу провідності, тоді як для матеріалів n-типу модель передбачає можливість реалізації феромагнетизму лише за низьких температур і за наявності мілких донорних центрів. Проте ZnO у більшості випадків характеризується електронним типом провідності, зумовленим наявністю власних донорних дефектів. Саме тому модель Зенера в наближенні середнього поля не забезпечує вичерпного пояснення численних експериментальних спостережень кімнатного феромагнетизму в *n*-ZnO, легованому 3*d*-металами. Для їх інтерпретації запропоновано інші механізми, зокрема модель зв'язаних магнітних поляронів, а також моделі, що враховують фазове розшарування та утворення магнітних нанокластерів, які розглянуто нижче.

Магнітні властивості ZnO, легованого іонами перехідних металів, теоретично досліджені Сато і Катаямою-Йошідой методами *ab initio* у межах теорії функціонала густини в наближенні локальної густини (LDA) [56]. Виконані розрахунки також показали, що для $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ феромагнітне впорядкування реалізується лише за наявності дірок, які опосередковують обмінну взаємодію між локалізованими магнітними моментами. Було встановлено, що введення акцепторної домішки, яка створює дірки, призводить до переходу від антиферомагнітного до феромагнітного стану, тоді як за легування донорами такого переходу не спостерігається.

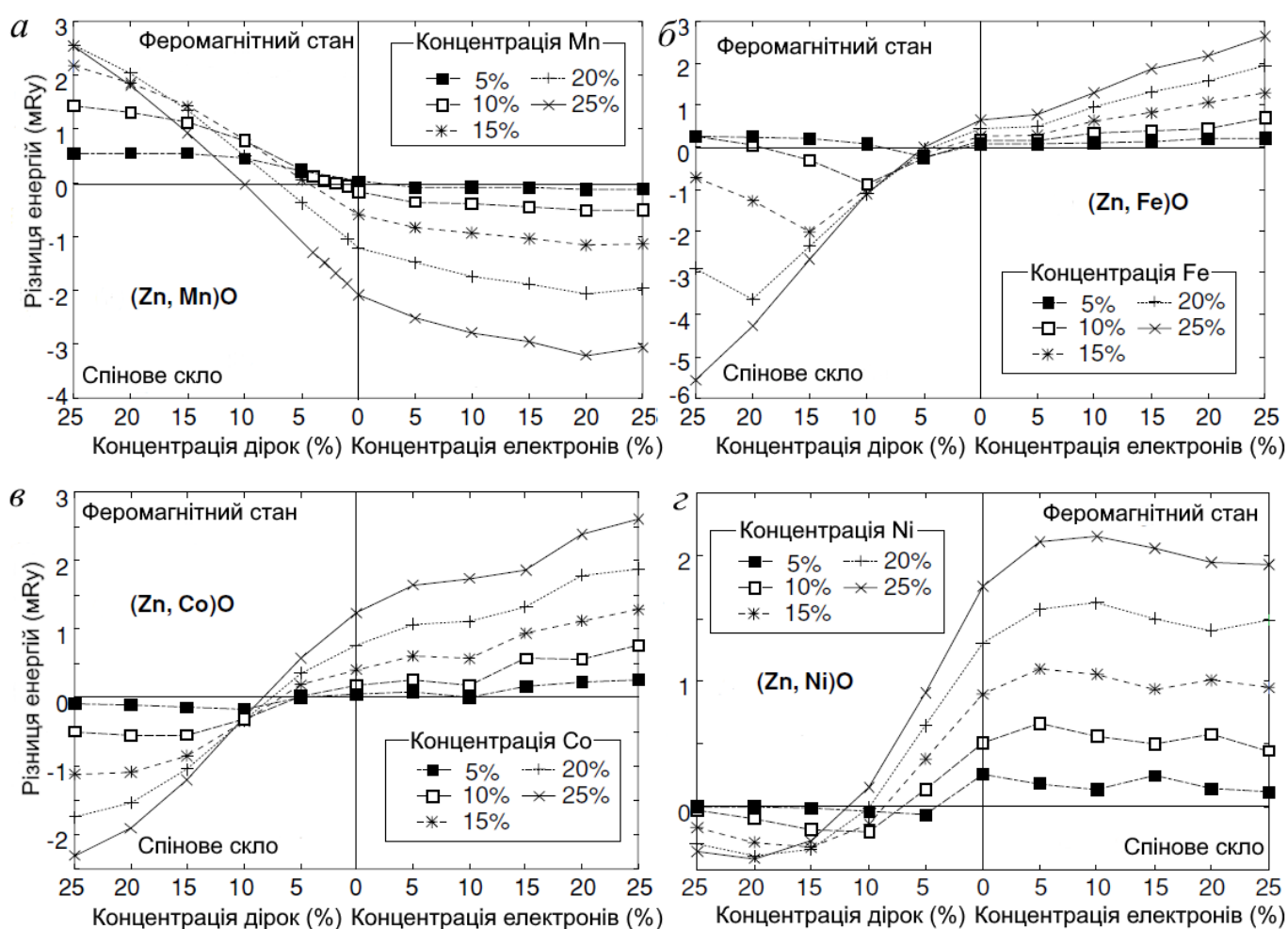


Рис. 1.16. Залежність енергетичної стійкості феромагнітного стану в ZnO, легованому Mn (а), Fe (б), Co (в) та Ni (г), від концентрації носіїв заряду. По осі ординат наведено різницю енергій між феромагнітним станом і станом спінового скла, віднесена до двох формульних одиниць. Додатні значення відповідають більшій стабільності феромагнітного стану. Дані наведено з роботи [56].

Водночас для ZnO, легованого іонами V, Cr, Fe, Co та Ni, розрахунки передбачають можливість виникнення феромагнітного впорядкування без додаткового легування. Аналіз густини електронних станів показав, що в цьому випадку феромагнетизм зумовлений конкуренцією між феромагнітною взаємодією подвійного обміну та антиферомагнітною суперобмінною взаємодією. Для $\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}$, $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ та $\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}$ зі збільшенням концентрації дірок енергетична стабільність феромагнітного стану зменшується (рис. 1.16). Водночас у $\text{ZnO}:\text{V}$, $\text{ZnO}:\text{Cr}$, $\text{ZnO}:\text{Fe}$, $\text{ZnO}:\text{Co}$ та $\text{ZnO}:\text{Ni}$ за відсутності додаткового уведення носіїв заряду саме феромагнітний стан має найнижчу повну енергію і, відповідно, є основним станом системи (рис. 1.16).

Розглянуті вище механізми, засновані на непрямому обміні чи опосередкованій взаємодії через носії, не можуть пояснити експериментально виявлений високотемпературний феромагнетизм в магніторозчинених напівпровідниках та оксидах із низькою концентрацією вільних носіїв заряду. Для пояснення цього явища Камінський (*Kaminski*) [66] та співавтори запропонували модель зв'язаних магнітних поляронів (*bound magnetic polarons*, ВМР), яку згодом Кой (*Coe*) та співавтори [67] розвинули спеціально для оксидних магніторозчинених напівпровідників. Схематичне зображення ВМР-моделі наведено на рис. 1.17. Згідно з цією моделлю, зв'язані магнітні полярони утворюються внаслідок узгодженої орієнтації спінів великої кількості магнітних іонів під дією значно меншої кількості слабо локалізованих носіїв заряду, наприклад, екситонів або електронів і дірок, захоплених дефектами, у межах ефективного борівського радіуса. Локалізовані носії заряду взаємодіють із магнітними іонами, що їх оточують, створюючи ефективне внутрішнє магнітне поле, яке сприяє паралельній орієнтації їхніх спінів. Зі зниженням температури область спінової поляризації навколо носія заряду збільшується, внаслідок чого сусідні магнітні полярони починають перекриватися та взаємодіяти між собою через магнітні домішки, утворюючи корельовані кластери. Якщо розміри таких кластерів досягають розмірів зразка, у системі виникає далекодійне феромагнітне впорядкування.

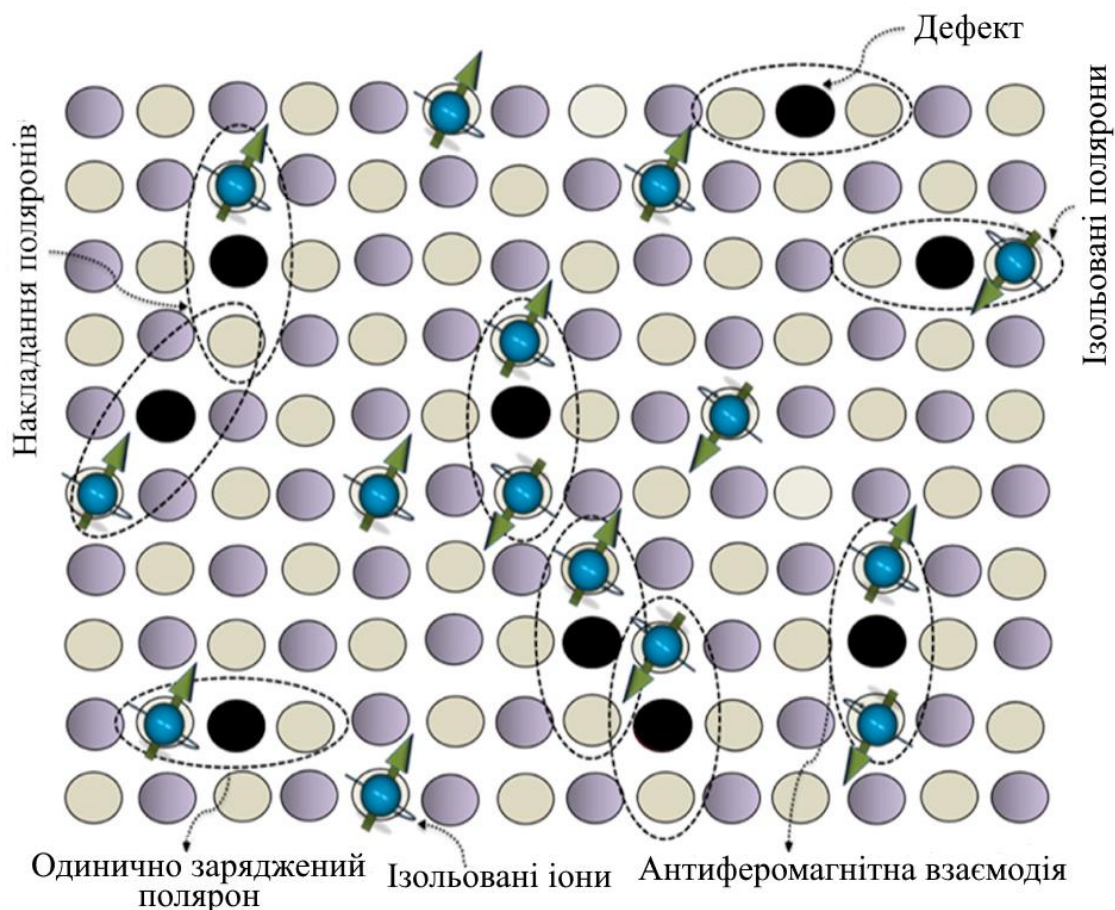


Рис. 1.17. Схема утворення зв'язаних магнітних поляронів.

Модель зв'язаних магнітних поляронів може бути застосована як до матеріалів p -так і n -типу провідності. Хоча безпосередня обмінна взаємодія між локалізованими носіями заряду та магнітними іонами має антиферромагнітний характер, взаємодія між самими магнітними поляронами за достатньо високої концентрації магнітних домішок може бути феромагнітною. Це створює умови для виникнення феромагнітного впорядкування навіть у діелектриках або напівізолюючих магніторозчинених напівпровідниках.

1.3. Розчинність 3d-елементів та фазове розшарування у напівпровідникових сполуках $A^{II}B^{VI}$.

Представлені у попередньому підрозділі моделі магнетизму є справедливими лише за умови замісного легування іонами магнітних домішок. Проте результати численних структурних досліджень з нанометровою просторовою роздільністю, які дають змогу визначати локалізацію та просторовий розподіл атомів домішок, свідчать, що у сполуках $A^{II}B^{VI}$ фундаментальне припущення про випадковий розподіл магнітних іонів у катіонній підґратці, покладене в основу концепції магніторозчинених напівпровідників, дуже часто не виконується. У багатьох випадках спостерігається агрегація магнітних іонів, що призводить до фазового розшарування, що може проявлятися як в утворенні преципітатів із кристалічною структурою, відмінною від структури матриці (кристалографічне фазове розшарування), так і у виникненні збагачених домішкою нанорозмірних областей зі структурою, ідентичною до структури основної ґратки (композиційне фазове розшарування) [68].

Результати легування насамперед визначаються розчинністю домішки. Рівноважна розчинність більшості перехідних металів у напівпровідниках класу $A^{II}B^{VI}$ є дуже низькою, тому часто для введення значної кількості таких домішок застосовують нерівноважні методи, такі як імпульсне лазерне осадження, іонну імплантацію чи молекулярно-променеву епітаксію. Єдиним винятком є Mn, для якого розчинність у цих сполуках перевищує 50 %, навіть за умов вирощування кристалів, близьких до термодинамічно рівноважних [50, 69]. Зокрема, термодинамічні дані свідчать про можливість існування твердого розчину у системі Cd–Mn–Te зі структурою цинкової обманки аж до складу $Cd_{0,25}Mn_{0,75}Te$ [69]. У нещодавній роботі [70] повідомлено про вирощування монокристалів $Cd_{0,3}Mn_{0,7}Te$ методом Бріджмена. Висока розчинність Mn у сполуках $A^{II}B^{VI}$ перш за все зумовлена стабільністю двовалентного стану Mn^{2+} , d-електронні стани якого лише слабо впливають на sp^3 -гібридизовані тетраедричні зв'язки [71].

Формування збагачених домішкою областей і вторинних магнітних фаз суттєво впливає на магнітні властивості сполук $A^{II}B^{VI}$, легованих 3d-елементами, оскільки

вони є джерелами магнітного впорядкування, що конкурує з магнетизмом, зумовленим замісним розчиненням магнітних іонів у кристалічній ґратці. Встановлення характеру та фізичної природи такого магнітного впорядкування є одним із ключових завдань під час створення магніторозчинених напівпровідників із прогнозованими властивостями. Нижче цю проблему розглянуто більш детально на прикладі матеріалів, досліджених у цій роботі.

1.3.1. Фазове розшарування та природа магнетизму у телуридах кадмію і цинку, легуваних хромом.

Феромагнітний характер взаємодії між іонами Cr^{2+} , що заміщують катіони у кристалічній ґратці сполук $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$, теоретично пояснювали механізмом подвійного обміну між $3d$ -електронами Cr, локалізованими на домішковому рівні в забороненій зоні [57] або феромагнітною суперобмінною взаємодією між сильно локалізованими спінами Cr [59]. В обох випадках така взаємодія має короткодіючий характер і реалізується лише між найближчими сусідніми іонами Cr.

Уперше експериментально феромагнетизм виявлено у тонких плівках твердих розчинів $\text{Zn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Te}$ [72] і $\text{Zn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Se}$ [73] з концентрацією легуючої домішки до кількох ат. %, вирощених методом молекулярно-променевої епітаксії. Згодом у $\text{Zn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Te}$ з $x = 0,2$ було досягнуто феромагнітного впорядкування за кімнатної температури [74], що відкрило перспективи використання цього матеріалу в спінтроніці. На користь внутрішньої природи феромагнетизму свідчив подібний характер польових залежностей намагніченості та магнітного циркулярного дихроїзму, виявлений у цій роботі. Встановлено також, що температура Кюрі майже лінійно зростає зі збільшенням концентрації Cr і досягає кімнатної температури при $x = 0,2$, що добре узгоджується з результатами *ab initio* розрахунків [75]. Для плівок твердого розчину $\text{Zn}_{0,95}\text{Cr}_{0,05}\text{Te}$ показано, що співлегкування йодом до концентрації близько 10^{18} см^{-3} призводить до зростання температури Кюрі приблизно від 30 до 300 К [76]. Водночас такий рівень легування є значно нижчим за поріг перколяції в межах моделі короткодіючої взаємодії між спінами Cr у ґратці цинкової обманки [77], тому

виникнення високотемпературного феромагнетизму важко пояснити за умови випадкового розподілу іонів Cr у кристалічній ґратці ZnTe.

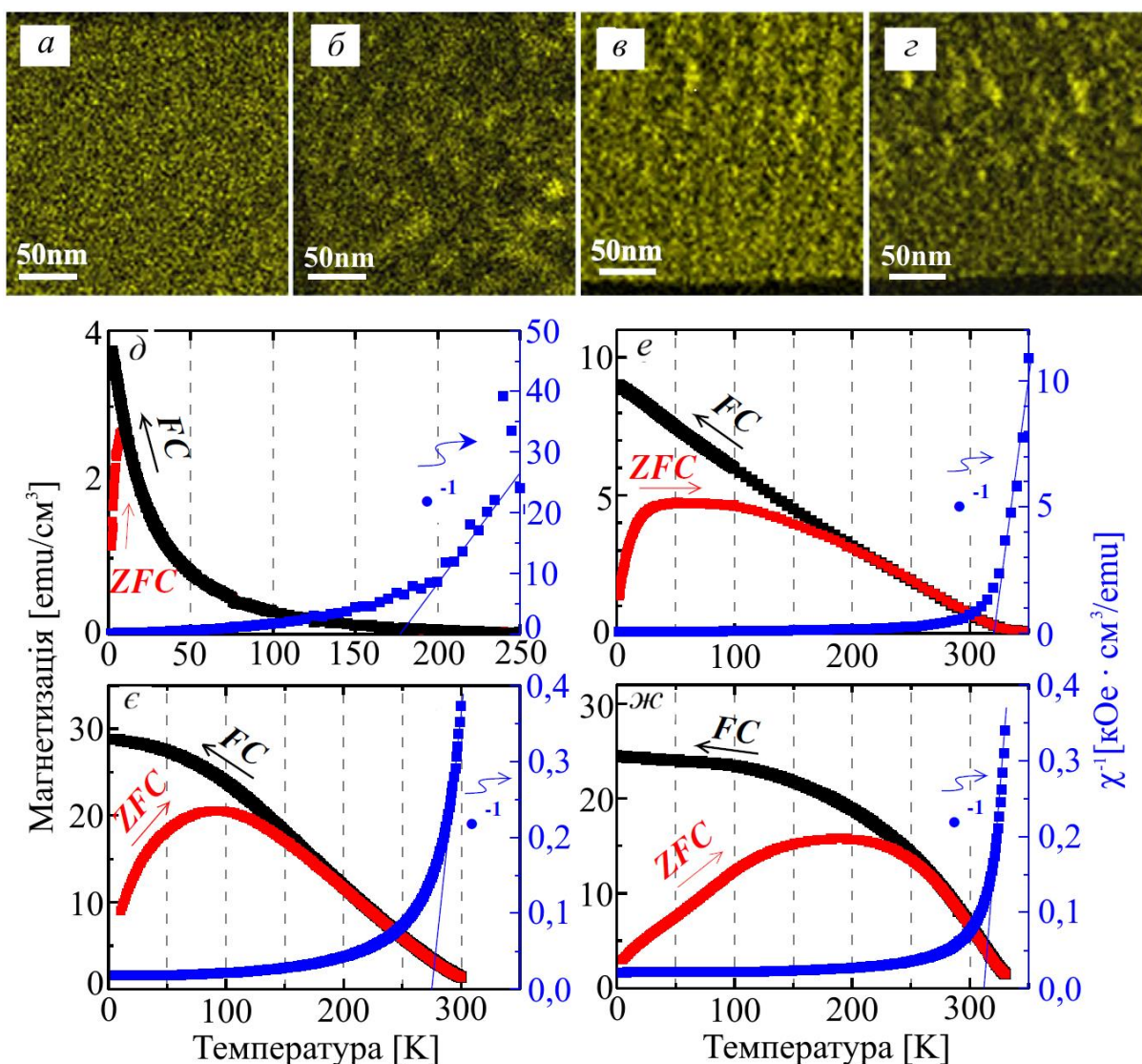


Рис. 1.18. Карті інтенсивності лінії Cr Kα, отримані методом ЕДХС для поперечних перерізів плівок $\text{Zn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Te}$ із середнім вмістом Cr $x \approx 0,05$ (а, б) і $x \approx 0,20$ (в, г). Плівки на рис. 1.18, а, в – нелеговані, а на рис. рис. 1.18, б, г – співлеговані йодом з концентрацією $2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Температурні залежності намагніченості та оберненої магнітної сприйнятливості плівок, зображених на: δ – рис. 1.18, а; е – рис. 1.18, б; є – рис. 1.18, в; ж – рис. 1.18, г. Дані наведено з роботи [78].

У роботі [78] було здійснено комплексний аналіз локального розподілу Cr методом просвічувальної електронної мікроскопії та енергодисперсного X-променевого аналізу у плівках $\text{Zn}_{0,95}\text{Cr}_{0,05}\text{Te}$, вирощених методом молекулярно-

променевої епітаксії (МПЕ). Для нелегованих зразків ЕДХС-картування виявило однорідний розподіл Cr (рис. 1.18, *a*), тоді як у легованих йодом плівках спостерігалися композиційні флуктуації з характерним розміром 20–50 нм, де концентрація Cr у збагачених областях досягала $x \approx 0,1$ (рис. 1.18, *б*). Для плівок $\text{Zn}_{0,95}\text{Cr}_{0,05}\text{Te}$ його розподіл завжди був неоднорідним, хоча ступінь неоднорідності збільшувався внаслідок співлегкування (рис. 1.18, *в*, *г*) [79]. Характерний розмір областей, збагачених Cr, становив 30–70 нм, а концентрація Cr в них досягала $x = 0,4\text{--}0,5$. Отже, як при низьких, так і при високих концентраціях Cr неоднорідність його розподілу посилювалася внаслідок співлегкування йодом.

Температурні залежності намагніченості $M(T)$ для тих самих зразків, отримані методом магнітометрії на основі надпровідного квантового інтерферометра (SQUID), показані на рис. 1.18, *д* – *ж*. Наведені результати свідчать про тісний зв'язок між магнітними властивостями плівок $\text{Zn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Te}$ та однорідністю просторового розподілу легуючої домішки. Зокрема, неоднорідний розподіл Cr супроводжується зростанням температури блокування збагачених домішкою областей T_b , парамагнітної температури Кюрі-Вейса θ_p , а також ефективної температури Кюрі T_c^{ef} , визначеної з аналізу польових залежностей намагніченості $M(H)$ за методом Аррота. На підставі отриманих результатів авторами було зроблено висновок про те, що у Cr-збагачених областях спіни Cr феромагнітно впорядковуються завдяки малій відстані між ними, а утворені феромагнітні нанокластери проявляють суперпарамагнітну поведінку, яка визначається магнітною анізотропією окремих нанообластей, збагачених легуючою домішкою, та магнітною взаємодією між ними.

Було висунуто припущення, що рушійною силою описаного спінодального розпаду, який призводить до композиційного фазового розшарування, є взаємне притягання замісних іонів Cr^{2+} . Ступінь неоднорідності їхнього просторового розподілу залежить від положення рівня Фермі в забороненій зоні ZnTe , яке може бути змінено шляхом співлегкування. Це зумовлено тим, що співлегкування змінює зарядовий стан іонів Cr і, відповідно, характер їхньої взаємодії [80]. Зокрема,

додавання йоду зміщує рівень Фермі таким чином, що посилює взаємне притягання іонів Cr, унаслідок чого зростає неоднорідність їхнього розподілу.

Спінодальний розпад у магніторозчинених напівпровідниках істотно впливає на характер магнітного впорядкування. На підставі *ab initio* розрахунків та моделювання методом Монте-Карло Сато і співавтори [21] показали, що за високих концентрацій домішки утворюється перколяційна мережа взаємодіючих кластерів, збагачених магнітними іонами – одновимірних фаз конбу (*konbu*) і двовимірних фаз даїрісекі (*dairiseki*), яка забезпечує макроскопічне феромагнітне впорядкування і підвищення температури Кюрі. За низьких концентрацій переважають ізольовані кластери, обмінна взаємодія між якими недостатня для виникнення далекодіючого феромагнітного порядку. У цьому випадку система перебуває у суперпарамагнітному стані, а її магнітна поведінка визначається індивідуальними властивостями окремих кластерів. Якщо розміри кластерів перевищують деяке критичне значення, енергія магнітної анізотропії зумовлює виникнення ефекту суперпарамагнітного блокування, що проявляється появою гістерезису та залишкової намагніченості навіть за відсутності колективного феромагнітного впорядкування. Таким чином, відповідно до цієї моделі, магнітні властивості магніторозчинених напівпровідників визначаються не лише середньою концентрацією магнітних іонів, а й ступенем їх кластеризації, розмірами та просторовим розподілом утворених нанообластей, які залежать від умов синтезу й термодинаміки фазового розшарування.

Окрім композиційного фазового розшарування, яке проявляється у формуванні збагачених Cr нанорозмірних областей без зміни кристалічної структури матриці, у плівках $\text{Zn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Te}$ було виявлено також кристалографічне фазове розшарування, пов'язане з утворенням вторинних домішкових фаз із кристалічною структурою, відмінною від структури матриці. На рис. 1.19 наведено зображення трансмісійної електронної мікроскопії та карти, отримані методом спектроскопії характеристичних втрат енергії електронів (EELS) для вирощеної методом МПЕ плівки з $x = 0,25$, легованої йодом, взяті з роботи [81]. Спостереження муарових смуг на ТЕМ-зображеннях (рис. 1.19, а) свідчить про наявність областей із кристалічною

структурою, відмінною від структури матриці, що збігаються з ділянками, збагаченими хромом (рис. 1.19, б).

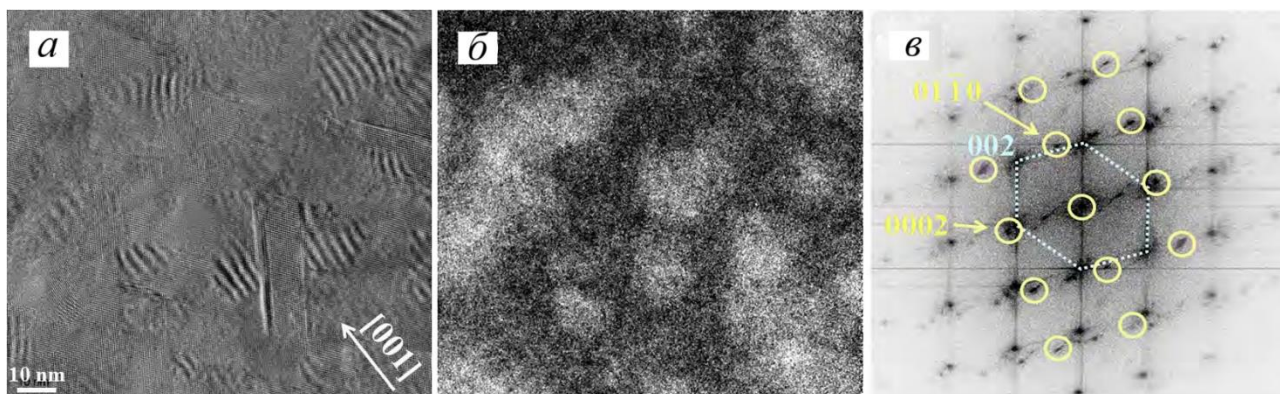


Рис. 1.19. ПЕМ- (а) та EELS- (б) зображення плівки $\text{Zn}_{0,75}\text{Cr}_{0,25}\text{Te}$, співлегованої йодом, вирощеної у напрямку [001] за температури росту 360°C , які демонструють кристалографічне фазове розшарування. в – FFT-зображення, отримане з ПЕМ-зображення рис. 1.19, а. Дані роботи [81].

Аналіз розташування дифракційних рефлексів на зображенні швидкого перетворення Фур'є (FFT) показав, що преципітати мають гексагональну кристалічну структуру. Визначені за відстанями між рефlekсами параметри ґратки ($a = 4,18 \text{ \AA}$, $c = 6,32 \text{ \AA}$) добре узгоджуються з літературними даними для гексагональної фази $\text{Cr}_{1-\delta}\text{Te}$ зі структурою типу NiAs [82, 83]. Належність преципітатів саме до цієї фази було додатково підтверджено даними X-променевої дифрактометрії, отриманими в режимі ω -сканування.

Наведені спостереження кристалографічного фазового розшарування підтверджують результати теоретичних розрахунків, згідно з якими фаза Cr–Te зі структурою цинкової обманки та параметром ґратки ZnTe є нестійкою щодо утворення фази Cr–Te зі структурою типу NiAs [84].

Магнітометричні дослідження плівок $\text{Zn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Te}$ зі збагаченими Cr нанокластерами виявили феромагнітну поведінку, що зберігається у високотемпературному діапазоні та узгоджується зі значенням температури Кюрі об'ємних кристалів $\text{Cr}_{1-\delta}\text{Te}$, а також магнітну анізотропію, зумовлену формою нанокластерів і їхньою слабкою магнітокристалічною анізотропією [85]. Аналогічний

висновок щодо внеску нанопреципітатів телуридів хрому у формування феромагнітного впорядкування було зроблено і для монокристалів $\text{Zn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Te}$ з номінальним вмістом домішки $x = 0,0033$ [86].

На відміну від ZnTe , проблема розчинності та сегрегації домішки при сильному легуванні CdTe хромом практично не досліджувалася. Тому питання про механізм входження атомів Cr до кристалічної матриці CdTe та природу магнетизму за таких умов залишається відкритим. У класичних роботах 70-х років, виконаних на монокристалах CdTe:Cr , рівень легування, ймовірно, не перевищував межу розчинності цього елемента [26, 87–88]. Сама межа розчинності також точно не встановлена. У роботі [88] повідомлено, що концентрація замісних атомів $\text{Cr}_{\text{Cd}}^{2+}$, визначена зі спектрів оптичного поглинання для кристалів, вирощених методом Бріджмена, досягає $4,3 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, що відповідає вмісту домішки приблизно 0,15 ат. %.

Результати *ab initio* розрахунків свідчать про те, що схильність домішок перехідних металів до кластеризації в CdTe має бути навіть вищою, ніж у ZnTe [89]. Уперше про сепарацію хромовмісних фаз у CdTe:Cr повідомлено в [90]. Автори цієї роботи виявили в кристалах, вирощених методом випаровування розчинника, субмікронні преципітати у формі трикутних пластинок, що склалися з неідентифікованої фази Cr-Te . Після відпалу в атмосфері, збагаченій кадмієм, вони зазнавали змін у морфології та хімічному складі, трансформуючись у голкоподібні утворення завдовжки 0,6–18 мкм із вмістом хрому понад 95 ат. %.

Натомість, у порівняно недавніх роботах [14, 91] на підставі результатів X-променевої дифракції та магнітометричних досліджень було зроблено висновок, що сильно леговані хромом монокристали CdTe , отримані методами кристалізації з розплаву та з парової фази, є однофазними, мають структуру типу цинкової обманки та проявляють феромагнетизм власного типу, тобто зумовлений твердим розчином $\text{Cd}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Te}$, аж до концентрації $x = 0,05$. Однак, на нашу думку, такий висновок потребує додаткового експериментального підтвердження, оскільки можливості рентгенівської дифракції у виявленні вторинних фаз за їхнього малого вмісту в матеріалі є обмеженими.

Термодинамічні дані для потрійної системи Cd–Cr–Te в літературі відсутні. Водночас аналіз фазової діаграми системи Cr–Te, наведеної в роботах [92, 93], свідчить, що залежно від хімічного складу шихти та умов вирощування в матриці CdTe можлива преципітація телуридів хрому. Деякі з цих сполук є феромагнітними за кімнатної температури [94], тому їх утворення може істотно впливати на магнітні властивості матеріалу та стати причиною виникнення високотемпературного феромагнетизму.

Наостанок слід зауважити, що утворення вторинних магнітних фаз традиційно вважалося небажаним наслідком легування, оскільки воно унеможлиблює формування однорідного магніторозчиненого напівпровідника з внутрішнім феромагнетизмом. Проте контрольоване формування таких фаз відкриває нові можливості для створення магнітних наноконкомпозитів, що являють собою напівпровідникову матрицю з вбудованими феромагнітними нанокристалом. У цьому випадку преципітація домішки може розглядатися як ефективний підхід до синтезу таких матеріалів, які вважаються перспективними для застосування у спінтроніці [21, 68].

1.3.2. Розчинність домішок і сегрегація вторинних магнітних фаз у ZnO:Me (Me: Mn, Cr, Ni, Co).

Перше систематичне вивчення розчинності домішок 3d-металів було виконано для об'ємних монокристалів ZnO, вирощених методом гідротермального синтезу, Бейтсом (Bates) та співавторами у роботі [95]. Межа розчинності, визначена ними при 800 °C, становила 25 ат. % для Mn, 6,5 ат. % для Co і лише 0,9 ат. % для Ni. Зі зниженням температури розчинність усіх цих домішок зменшувалася. Наведені значення характеризують рівноважний стан і можуть бути істотно перевищені у разі використання нерівноважних методів вирощування тонких плівок.

Так, Фукумура (Fukumura) [14] та співавтори показали, що завдяки використанню методу імпульсного лазерного осадження (ІЛО) під час вирощування тонких плівок вміст Mn у ZnO може перевищувати 35 ат. %. Зі зростанням

концентрації Mn спостерігалось збільшення обох параметрів ґратки вюрцитної фази $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$, а також лінійне зростання ширини забороненої зони. Проте аналіз температурних залежностей намагнічення за допомогою закону Кюрі-Вейса виявив, що значення спінового числа S істотно перевищує максимально можливе значення ($S=5/2$) для замісного іона Mn^{2+} [96]. Це може означати присутність феромагнітних нанокластерів у досліджуваних зразках.

У роботі [15] було показано, що в плівках $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$, вирощених методом металоорганічної газофазної епітаксії (MOCVD) на підкладках із плавленого кварцу, концентрація марганцю може досягати $x = 0,32$, тоді як при використанні сапфірових підкладок – аж до $x = 0,44$. Ці значення отримані з ЕДРС-вимірювань, а ізовалентне заміщення катіонів Zn іонами Mn^{2+} у кристалічній ґратці ZnO підтверджується даними ЕПР-досліджень. Також встановлено, що залежність параметрів кристалічної ґратки від концентрації домішки добре описується законом Вегарда.

Водночас Кім (Kim) та співавтори [97] висловили припущення, що феромагнітні властивості плівок ZnMnO , отриманих методом золь-гель на кремнієвих підкладках, зумовлені формуванням преципітатів Mn_3O_4 на межі розділу “плівка–підкладка”. Незважаючи на те, що оксиди марганцю (MnO , MnO_2 і Mn_3O_4) не були виявлені методом X-променевої дифракції, зображення, отримані методом трансмісійної електронної мікроскопії, показали, що межа розділу плівка–підкладка не є атомарно різкою. Аналіз цієї області методом енергодисперсійної X-променевої спектроскопії виявив значне збагачення інтерфейсу марганцем порівняно з об’ємом плівки.

Автори роботи [98] дослідили межі розчинності домішок перехідних металів у тонких плівках ZnO, осаджених методом молекулярно-променевої епітаксії. Результати цих досліджень наведено на рис. 1.20. Межі розчинності визначали за появою дифракційних піків вторинних фаз на X-дифрактограмах, а концентрацію домішок – методом електронно-зондового мікроаналізу. Для плівок ZnO, легованих Mn і Co, було виявлено магнітооптичний відгук, зареєстрований методом магнітного кругового дихроїзму, спектральна залежність якого узгоджувалася зі спектрами оптичного поглинання. У плівках ZnO, легованих перехідними металами від Cr до Cu, ознак феромагнітного впорядкування не спостерігалось навіть за температури 3 К.

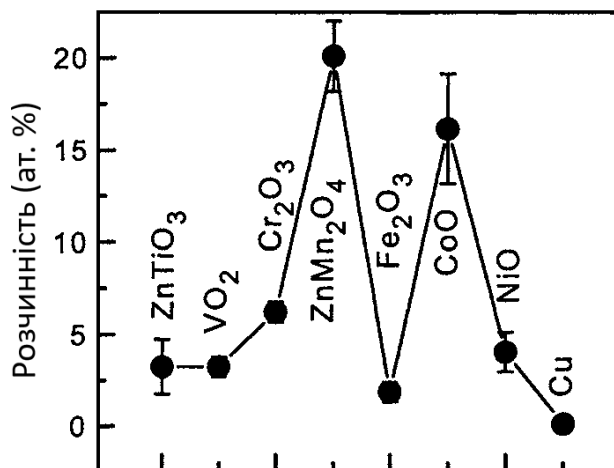


Рис. 1.20. Межі розчинності іонів перехідних металів у ZnO. Верхні та нижні межі інтервалів похибок відповідають мінімальним та максимальним концентраціям x , у межах яких спостерігається преципітація. Написи позначають вторинні фази, що утворювалися після перевищення межі розчинності.

Як для мангану, у різних роботах було отримано суттєво різні значення межі розчинності та вмісту домішки Co у ZnO. Зокрема, у роботі [16] досліджували плівки $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ в діапазоні номінальних складів $x = 0,05\text{--}0,25$, вирощені на сапфірових підкладках методом ІЛО. Усі вони характеризувалися переважною орієнтацією осі c , перпендикулярної до поверхні підкладки, а міжплощинні відстані збільшувалися лінійно зі зростанням концентрації домішки відповідно до закону Вегарда. У спектрах оптичного поглинання спостерігалися смуги, характерні для внутрішньооболонкових $d\text{--}d$ -переходів іонів Co^{2+} у тетраедричному кристалічному полі. Х-променева дифрактометрія не виявила присутності вторинних фаз. На підставі сукупності отриманих результатів було зроблено висновок, що іони Co^{2+} ізовалентно заміщують катіони Zn, не змінюючи вюрцитної кристалічної структури матриці. Автори також припустили, що виявлене феромагнітне впорядкування зумовлене механізмом подвійного обміну, хоча прямих експериментальних доказів цього не наведено.

Подібно, Роде (Rode) та співавтори [99], дослідивши мікроструктуру плівок ZnO з вмістом Co 25 ат. %, вирощених на сапфірових підкладках (0001) методом ІЛО, дійшли висновку про їхню композиційну та структурну однорідність. Плівки проявляли феромагнітне впорядкування за кімнатної температури та

характеризувалися чітко вираженою магнітною анізотропією з легкою віссю намагнічування, орієнтованою перпендикулярно до площини плівки. На підставі цього автори дійшли висновку, що феромагнітне впорядкування зумовлене саме твердим розчином $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$.

Водночас, Прельє (Prellier) та співавтори [17], досліджуючи зразки, отримані у подібних умовах, спостерігали вихід на плато залежності параметра кристалічної ґратки вздовж осі c від концентрації легуючої домішки при її вмісті понад 9 ат. %, що означає обмеження розчинності цим значенням. Плівки з 5 ат. % кобальту проявляли феромагнітні властивості з температурою Кюрі, близькою до кімнатної, що пов'язувалося із взаємодією між сусідніми іонами Co^{2+} .

Структуру та магнітні властивості тонких плівок $\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}$, осаджених методом імпульсного лазерного напилення, досліджено у роботі [100]. На підставі результатів рентгенівської дифракції було зроблено висновок, що за температури сапфірової підкладки 300 °C нікель розчиняється у ZnO без утворення вторинних фаз аж до концентрації 25 ат. %. Водночас за вищих температур росту в дифракційних спектрах було виявлено рефлекси, що належать фазі NiO. Для плівок із вмістом Ni від 3 до 25 ат. % спостерігалось феромагнітне впорядкування за температури 2 K. Натомість у роботі [16] для аналогічних плівок феромагнітного впорядкування не виявлено.

Про визначальний вплив методу легування на межу розчинності перехідних металів у ZnO та фазовий склад матеріалу свідчать результати досліджень, виконаних із застосуванням іонної імплантації. У більшості робіт, виконаних на об'ємних кристалах і тонких плівках ZnO, імплантованих іонами Co^+ та Ni^+ , виявлено вторинні металеві фази [101–105]. Формування нанопреципітатів спостерігалось за концентрацій домішки, значно нижчих, ніж досягнуті при імпульсному лазерному осадженні [106], незважаючи на те, що обидва методи належать до нерівноважних. За даними магнітометричних і резонансних досліджень, саме нанокристали Co або Ni є основним джерелом спостережуваного феромагнетизму, тоді як за замісного входження домішки в кристалічну ґратку ZnO матеріал демонструє парамагнітну поведінку [107].

Водночас для ZnO:Cr повідомляється про можливість одержання однофазних твердих розчинів із вмістом Cr до 9 ат. % у плівках, синтезованих методами реактивного магнетронного розпилення [108] та індуктивного плазмового осадження [109]. Високотемпературний феромагнетизм у таких плівках автори пояснюють у межах моделі зв'язаних магнітних поляронів.

Отже, можна зробити висновок, що результат легування плівок ZnO 3*d*-елементами перехідних металів визначається не лише видом домішки та її концентрацією, а й суттєво залежить від обраного методу, технологічних умов вирощування та типу підкладки. Тому під час дослідження таких матеріалів необхідно застосовувати комплекс взаємодоповнювальних структурних, оптичних і магнітних методів, який дає змогу визначити характер входження домішки до кристалічної ґратки, виявити можливі вторинні фази, з'ясувати природу магнітного впорядкування та простежити взаємозв'язок між структурою, дефектним станом і фізичними властивостями матеріалу в кожному конкретному випадку.

1.4. Висновки до розділу 1.

Приведений літературний аналіз свідчить, що введення домішок 3*d*-елементів перехідних металів модифікує електронну структуру напівпровідників $A^{II}B^{VI}$ внаслідок появи локалізованих 3*d*-станів та їх *p*-*d*-гібридизації із зонними станами матриці. Для опису цих процесів використовують низку теоретичних підходів, серед яких важливе місце займають першопринципні розрахунки Сато та співавторів і модель сильної *p*-*d*-гібридизації Дітля. Вони дають змогу достатньо добре пояснити особливості перебудови електронної та зонної структури, зміну ширини забороненої зони та механізми формування магнітного впорядкування.

Водночас встановлено, що рівноважна розчинність 3*d*-домішок, крім Mn, у халькогенідах $A^{II}B^{VI}$ є невисокою. Її перевищення призводить до утворення вторинних домішкових фаз унаслідок спінодального розпаду чи преципітації, що істотно впливає на структурні, оптичні та магнітні властивості матеріалів. Розчинність 3*d*-елементів у

ZnO є вищою, проте також обмеженою і суттєво залежить від технології та умов вирощування плівок цієї сполуки. Незважаючи на значне число робіт, питання, пов'язані з розчинністю $3d$ -домішок, механізмами їх входження до кристалічної матриці напівпровідників $A^{II}B^{VI}$, формуванням вторинних фаз та впливом цих процесів на структурні, оптичні й магнітні властивості матеріалів, остаточно не з'ясовані та залежать від багатьох чинників.

На сьогоднішній день дослідження таких матеріалів потребують подальшого поглиблення та розширення як з точки зору фундаментальних досліджень електронних процесів за участю обмінних взаємодій, так і з точки зору перспективи їх практичних застосувань у спінтроніці та мікро- і наноелектроніці.

Грунтуючись на результатах проведеного літературного аналізу були поставлені наступні завдання:

- Одержати сильно леговані Cr монокристали CdTe модифікованим методом фізичного транспорту через газову фазу.
- Застосувати метод іонної імплантації для отримання тонких шарів CdTe з високою концентрацією Cr.
- Встановити оптимальні технологічні режими для отримання тонких плівок магніторозчинених напівпровідників на основі CdTe та ZnO з впровадженими іонами $3d$ -елементів: Mn, Cr, Co, Ni.
- Дослідити структуру, фазовий склад та морфологію об'ємних кристалів CdTe і тонких плівок ZnO, легованих $3d$ -елементами перехідних металів.
- Дослідити фазове розшарування у монокристалах CdTe внаслідок їх сильного легування Cr під час вирощування та імплантації високими флюенсами іонів Cr^{+} .
- Встановити закономірності перебудови енергетичної структури, системи точкових та протяжних дефектів об'ємних кристалів CdTe і тонких плівок ZnO під дією легування $3d$ -елементами перехідних металів за оптичними спектрами пропускання.
- Встановити природу магнітного впорядкування в об'ємних кристалах CdTe і тонких плівках ZnO, легованих $3d$ -елементами перехідних металів.

РОЗДІЛ 2. ОТРИМАННЯ ОБ'ЄМНИХ КРИСТАЛІВ І ПЛІВОК НАПІВПРОВІДНИКОВИХ СПОЛУК $A^{II}B^{VI}$ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ ЇХ ВЛАСТИВОСТЕЙ

Головною технологічною задачею при легуванні об'ємних кристалів та плівок сполук $A^{II}B^{VI}$ 3d-елементами є досягнення максимально можливої концентрації атомів магнітної домішки в кристалічній матриці. Це зумовлено тим, що високий вміст магнітних іонів у магніторозчиненому напівпровіднику або висока концентрація феромагнітних домішкових фаз у композитному матеріалі є одним із ключових чинників формування магнітного впорядкування, необхідного для практичного застосування таких матеріалів у спінтроніці та оптоелектроніці.

Легування напівпровідників $A^{II}B^{VI}$ спричинює одночасні зміни їхніх структурних, морфологічних, оптичних і магнітних властивостей, що є предметом вивчення у представлений роботі. При цьому результати, отримані окремими методами дослідження, часто не дозволяють однозначно встановити природу виявлених ефектів і механізми їх виникнення.

Тому для достовірного встановлення закономірностей впливу легування на властивості матеріалу необхідним є застосування комплексу взаємодоповнювальних методів дослідження. Поєднання структурних, мікроскопічних, спектроскопічних, оптичних і магнітних методик дає змогу простежити взаємозв'язок між особливостями включення атомів домішки у кристалічну матрицю сполук $A^{II}B^{VI}$, змінами фазового та хімічного складу й відповідними змінами фізичних властивостей досліджуваних матеріалів. Саме такий комплексний підхід забезпечує можливість коректної інтерпретації отриманих результатів і підвищує достовірність та наукову значимість положень, висновків і рекомендацій, сформульованих на їхній основі.

У цьому розділі наведено способи отримання об'ємних кристалів та плівок CdTe і ZnO, легуваних 3d-елементами, описано методики експериментальних досліджень їхньої структури, фазового складу, морфології поверхні, оптичних і магнітних властивостей, а також технологію підготовки зразків до вимірювань.

2.1. Методика вирощування сильно легованих хромом кристалів CdTe.

Процес отримання кристалів телуриду кадмію, легованого хромом, включав два послідовні етапи: синтез потрібних сплавів (Cd,Cr)Te у рідкій фазі та вирощування монокристалів із шихти, приготовленої з цих сплавів, методом фізичного переносу через газову фазу. Головним завданням на першому етапі був підбір оптимальних технологічних умов для одержання полікристалічного матеріалу потрібного складу, а на другому – для вирощування монокристалів високої структурної досконалості з максимальним вмістом домішки.

Для отримання шихтового матеріалу було обрано метод прямого сплавлення вихідних компонентів, який найчастіше використовується для синтезу базової сполуки CdTe завдяки відносній простоті технологічної реалізації та короткій тривалості процесу [110]. Проте під час синтезу сплавів потрібної системи Cd–Cr–Te виникають додаткові особливості, які необхідно враховувати під час вибору технологічних параметрів процесу, зокрема температурного режиму.

По-перше, на відміну від телуриду кадмію, який зазвичай синтезують у стехіометричному атомному співвідношенні Cd:Te = 1:1, область гомогенності для цієї системи залишається невідомою. Розрахунок мас вихідних компонентів проводився, виходячи з припущення, що атоми легуючої домішки випадковим чином заміщають атоми Cd у катіонних вузлах материнської сполуки з утворенням твердого розчину $\text{Cd}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Te}$. Хоча термодинамічні дані для системи Cd–Cr–Te відсутні, у випадку такого співвідношення компонентів і концентрацій Cr, які суттєво перевищують межу його розчинності у CdTe, існує висока ймовірність відхилення від стехіометрії у бік надлишку телуру, що означає перехід до кристалізації з розчину, збагаченого цим елементом.

По-друге, за таких концентрацій очікується утворення телуридів хрому, найвища температура плавлення яких, згідно з фазовою діаграмою, поданою в роботах [92, 93] і зображеною на рис. 2.1, сягає 1283 °C. Тому для забезпечення повноти протікання реакцій між компонентами шихти та одержання однорідного розплаву, незалежно від

можливого фазового складу системи, температура в зоні синтезу повинна перевищувати це значення.

Обидва зазначені чинники призводять до значного підвищення парціальних тисків компонентів над розплавом, що, у поєднанні із розм'якшенням кварцу за високих температур, може призвести до руйнування тигля для синтезу. З метою мінімізації цієї небезпеки було використано спеціальну конструкцію тигля, що складався з двох товстостінних циліндричних кварцових ампул із плавленого кварцу оптичної якості, вставлених одна в одну з мінімальним зазором.

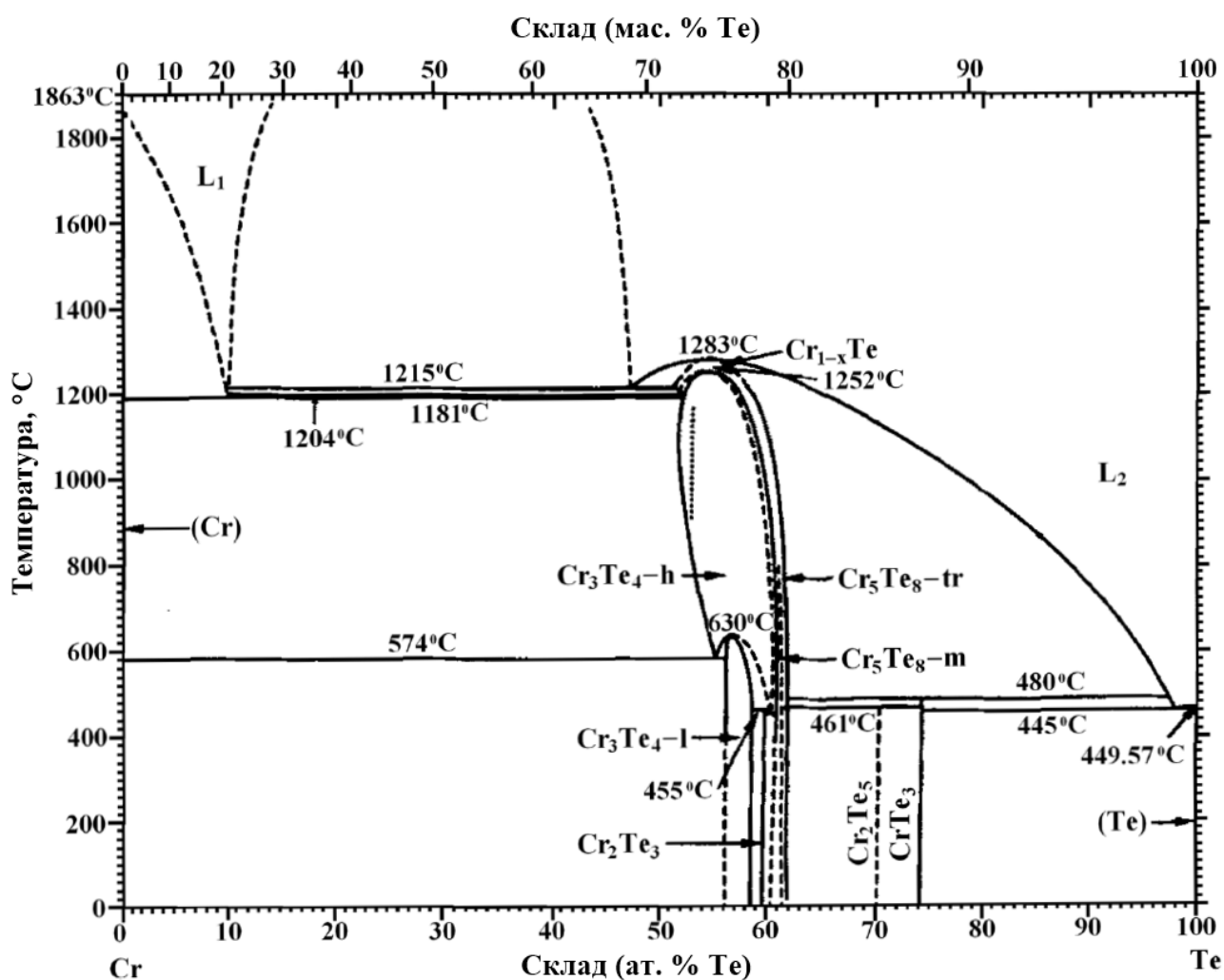


Рис. 2.1. Фазова діаграма термодинамічної системи Cr–Te, запропонована у роботі [93].

Після виготовлення ампули промивали у бідистильованій воді з використанням ультразвукової мийки *Jeken CE-7200A* за температури 60 °C. Порожнину внутрішньої

ампули, у якій безпосередньо здійснюється синтез, послідовно протравлювали у 10 % водному розчині КОН для видалення органічних забруднень та у “царській воді” (суміші $\text{HNO}_3:\text{HCl} = 1:3$ за об’ємом) – для видалення неорганічних забруднень. Після цього ампулу знову багаторазово промивали бідистильованою водою в ультразвуковій мийці та висушували у сушильній шафі. Безпосередньо перед завантаженням вихідних компонентів цю ампулу відпалювали протягом декількох годин за температури близько $1100\text{ }^\circ\text{C}$ в умовах динамічного вакууму, створеного ротаційним насосом. Згідно з даними роботи [111], така теплова обробка у кілька разів знижує тиск залишкових газів, які десорбуються з внутрішніх стінок ампули в процесі синтезу та можуть слугувати додатковими джерелами забруднення матеріалу.

Як вихідні компоненти було використано Cd та Te з чистотою 99,9999 % виробництва компанії Alfa Aesar. Через те, що температура плавлення чистого хрому є занадто високою ($1907\text{ }^\circ\text{C}$ за атмосферного тиску) для синтезу у кварцових ампулах, з метою легування застосовувався порошок Cr_2Te_3 дисперсністю -325 mesh (розмір частинок менше 44 мкм) і чистотою 99,96 % виробництва компанії Aldrich, що є єдиною комерційно доступною сполукою Cr–Te на ринку потрібного ступеня чистоти.

Розрахунок відповідних мас вихідних компонентів здійснювали, виходячи з припущення, що атоми хрому випадковим чином заміщують атоми кадмію в кристалічній ґратці CdTe з утворенням потрібного твердого розчину $\text{Cd}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Te}$. Було синтезовано злитки з номінальним вмістом 0,5; 2,5; 5 та 25 ат. % легуючого елемента у шихті, що відповідає значенням $x = 0,01; 0,05; 0,1$ та 0,5. Наважування здійснювали на аналітичних терезах ВЛР-200. Похибка зважування не перевищувала 0,05 мг.

Після завантаження компонентів внутрішню ампулу вакуумували до тиску не вищого за 10^{-3} Па, герметизували та поміщали всередину зовнішньої ампули, яку також відкачували до тиску приблизно 10^{-2} Па і приварювали до кварцового стрижня.

Тигель із шихтою поміщали в ізотермічну зону горизонтальної печі опору, температурний розподіл якої показано на рис. 2.2, а, де повільно нагрівали до $1300\text{ }^\circ\text{C}$, а потім витримували при цій температурі упродовж 30 хвилин, щоб забезпечити повне завершення реакцій. Для рівномірного перебігу синтезу в об’ємі ампули та для

підвищення однорідності розплаву протягом усього процесу тигель обертався зі швидкістю 10 хв^{-1} за допомогою електродвигуна, з'єднаного з кварцовим стрижнем гнучким перехідником. Після завершення синтезу перехідник від'єднували, а піч повертали у вертикальне положення, дозволяючи розплаву стекти в нижню частину ампули. Після цього вимикали живлення печі й охолоджували ампулу разом із піччю до кімнатної температури. У процесі синтезу спостерігалися роздуття ампул.

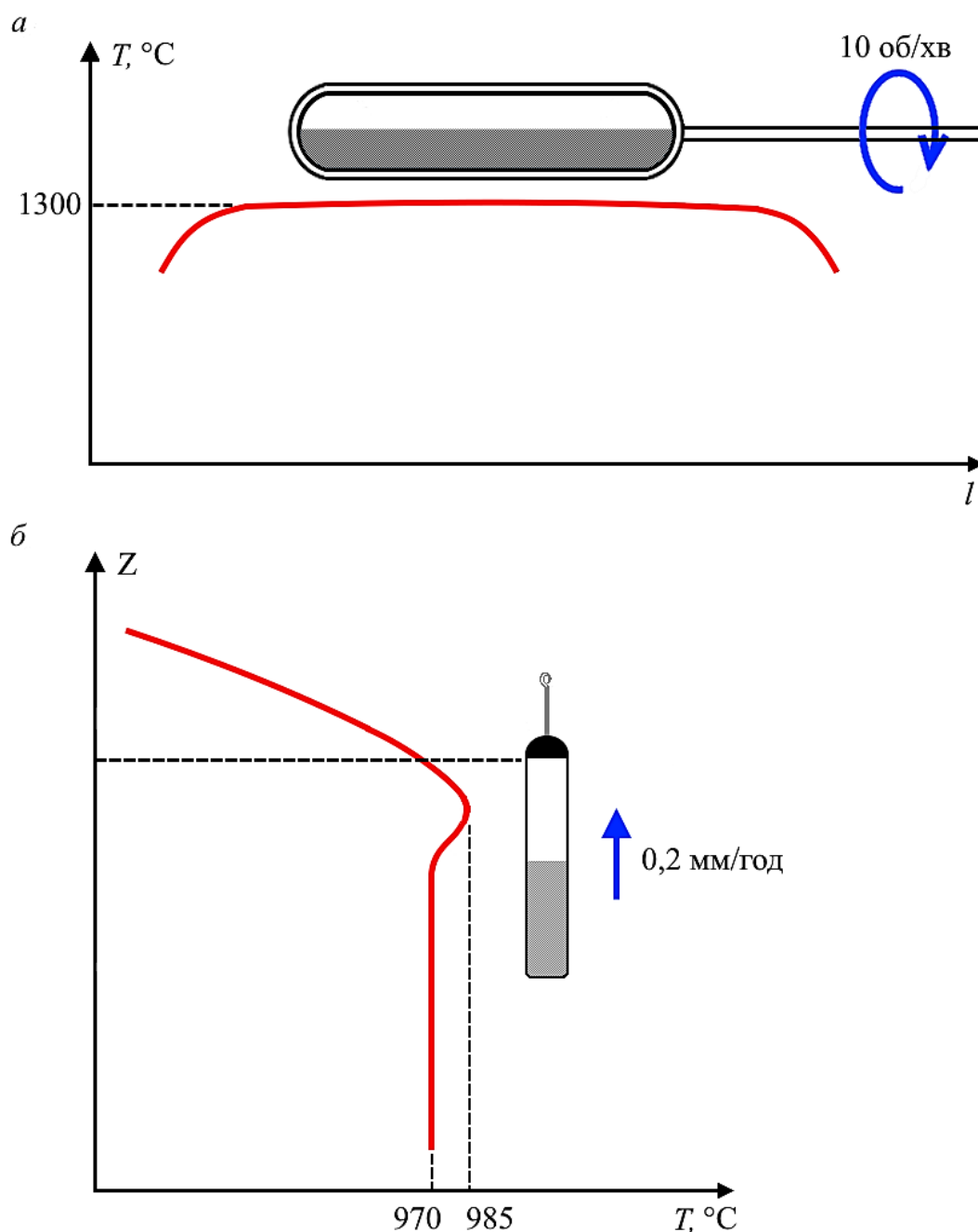


Рис. 2.2. Температурний розподіл у печі та форма ампул, які використовувалися для синтезу шихти $(\text{Cd,Cr})\text{Te}$ (а) та вирощування кристалів CdTe:Cr (б).

Після надрізання дисковою алмазною пилою ампули обережно розбивали, а синтезований полікристалічний злиток виймали, подрібнювали та розтирали в агатовій ступці агатовим пестиком. Отриманий порошок засипали в кварцову ампулу для вирощування, яку перед цим підготовлювали за тією ж процедурою, що й ампулу для синтезу. Потім її відкачували до тиску не вище за 10^{-3} Па, запаювали та поміщали всередину вертикальної ростової печі. Слід зазначити, що шихта з найбільшим номінальним вмістом легуючої домішки не використовувалася для вирощування кристалів через високий вміст вторинних фаз, переважно телуридів хрому [112]. Це могло негативно вплинути на стабільність процесу росту та кристалічну якість одержаних кристалів.

Операції зважування компонентів, подрібнення шихтового матеріалу та завантаження ампул проводили в чистому боксі, щоб уникнути забруднення матеріалу.

Для вирощування використовували модифікований нами метод фізичного транспорту через парову фазу, розроблений для отримання монокристалів CdTe:Cl. Детальний опис методу наведено в роботі [113], а температурний розподіл усередині печі зображено на рис. 2.2, б.

Сублімація шихти відбувалася в нижній частині ростової ампули, розміщеної в ізотермічній зоні печі за температури 970–980 °C, що на 20–30 °C вище, ніж при вирощуванні нелегованого та легovanого хлором матеріалу. Осадження сублімованого матеріалу та ріст кристала відбувалися у верхній частині ампули, де внаслідок значного температурного градієнта (близько 90 °C/год) у зоні поблизу виходу з печі створювалися умови для перенасичення пари компонентів. Такий різкий градієнт необхідний з огляду на низьку теплопровідність CdTe та для недопущення паразитного зародкоутворення. Термічний профіль печі також містить вузький температурний максимум між цими двома зонами, роль якого полягає в очищенні місця зародкоутворення від дрібних частинок шихти.

Швидкість росту кристала задавалася швидкістю витягування ампули та становила 0,2 мм/год, а швидкість післяростового охолодження за використаного температурного профілю печі не перевищувала 2 °C/год.

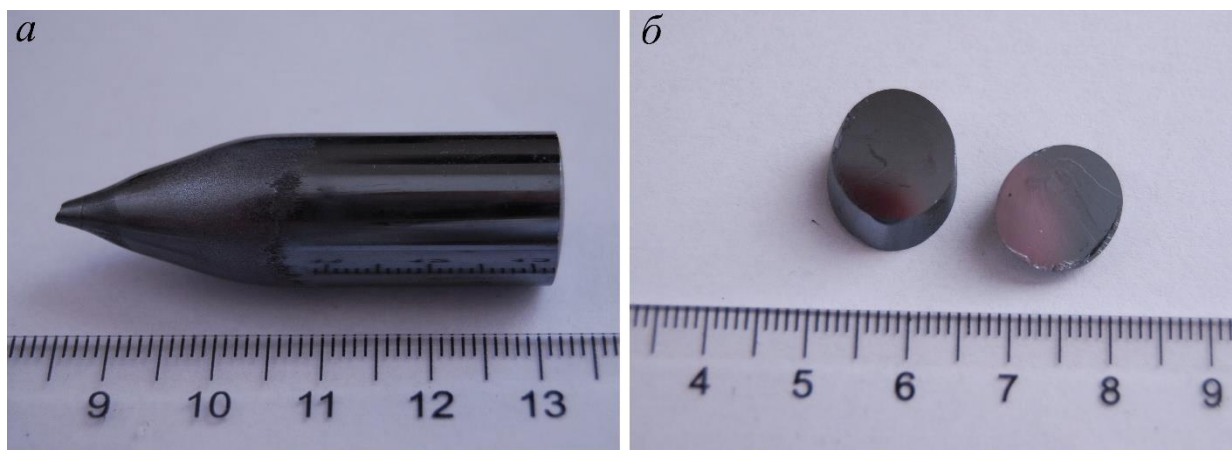


Рис. 2.3. Монокристал CdTe:Cr , вирощений модифікованим методом переносу через парову фазу (а) та відколені від нього шайби (б).

Описаним способом було отримано кристали діаметром 15 мм і довжиною циліндричної частини 30–50 мм, які в більшості випадків склалися з єдиного кристалічного блоку (рис. 2.3, а).

2.2. Отримання сильнолегованих хромом шарів CdTe методом іонної імплантації.

Ще одним способом, використаним для сильного легування кристалів CdTe хромом, була іонна імплантація. Суть цього методу полягає у бомбардуванні поверхні зразка високоенергетичними іонами легуючої домішки, прискореними сильним електричним полем. Він є одним із найпоширеніших методів нерівноважного легування напівпровідників, що особливо корисний для створення легованих шарів, оскільки дає змогу точно контролювати концентрацію домішки та профіль її розподілу за глибиною шляхом вибору енергії й флюенсу імпантованих іонів. На відміну від легування безпосередньо під час вирощування кристалів, застосування іонної імплантації потенційно дозволяє впровадити атоми Cr у кількостях, що значно перевищують межу рівноважної розчинності цього елемента у CdTe . Водночас питання про те, чи атоми домішки при цьому заміщують атоми кадмію у вузлах

кристалічної ґратки з утворенням твердого розчину $\text{Cd}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Te}$, залишається дискусійним.

Зразки для імплантації виготовляли з нелегованих монокристалів CdTe , вирощених модифікованим методом транспорту через парову фазу [113], описаним в попередньому пункті. Для іонної імплантації використовували лише зразки з чистою поверхнею та високою кристалічною досконалістю, без видимих включень, двійників і меж зерен, які були відібрані за результатами оптичної мікроскопії високої роздільної здатності та X-променевих дифракційних досліджень. Опромінювалися широкі поверхні цих зразків з кристалографічною орієнтацією типу $\{110\}$.

Для імплантації зразків використовували іони Cr^+ з енергією 500 кеВ. Її здійснювали на іонному імплантаторі в умовах високого вакууму (залишковий тиск у камері не перевищував $2 \cdot 10^{-6}$ мбар) на базі Ion Beam Center, Helmholtz-Zentrum Dresden-Rossendorf [114]. Зразки монтували на металевій пластині-тримачі та фіксували пружними дротяними притискачами (рис. 2.4). Для мінімізації каналювання іонів тримач повертали так, що пучок іонів падав на мішені під кутом 7° до кристалографічного напрямку $[110]$ у структурі сфалериту. Зразки додатково не охолоджувалися, проте їхня температура під час імплантації не перевищувала $100 - 110^\circ\text{C}$.

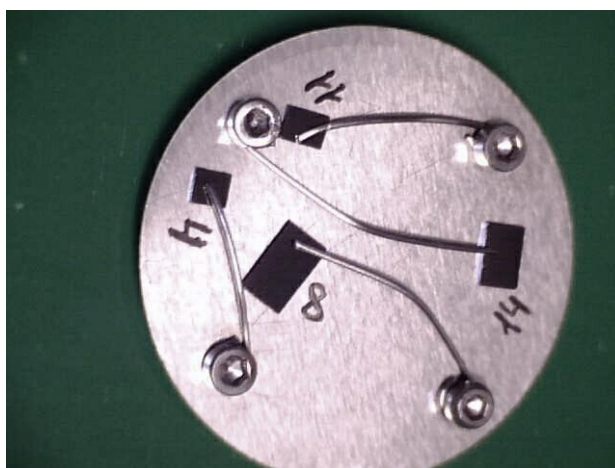


Рис. 2.4. Монтаж зразків на тримачі для іонної імплантації.

З метою отримання в приповерхневому шарі CdTe максимально високого вмісту хрому імплантацію проводили за флюенсів 10^{16} , 10^{17} і $5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$. Настільки високі

флюенси, згідно з результатами симуляцій у середовищі SRIM [115], відповідають максимальним концентраціям легуючої домішки 0,83, 8,31 та 41,56 ат.% відповідно. Для використаних умов імплантації за допомогою цієї програми було також розраховано проєктивний пробіг іонів $R_p = 335,4$ нм і поздовжній страглінг (поздовжнє середньоквадратичне відхилення проєктивного пробігу) $\sigma = 150,5$ нм. Проте експериментальні профілі хрому, отримані методом вторинної іонної мас-спектроскопії (BIMC), та розрахунок у межах формалізму Шульца-Вітмаака (*Schulz-Wittmaack formalism*) зафіксували значне відхилення від результатів SRIM-симуляції, що, зокрема, проявлялося у накопиченні легуючої домішки на поверхні зразків та зниженні її максимальної концентрації в імплантованому шарі [114]. Це пов'язувалося із радіаційно-стимульованою дифузією та явищем саморозпилення домішки під час імплантації з високим флюенсом.

2.3. Методика підготовки зразків CdTe для експериментальних досліджень та імплантації.

Зразки для імплантації та досліджень виготовляли за такою методикою [116, 117].

Від вирощених кристалів CdTe:Cr за допомогою гострого леза відколювали пластини (шайби) потрібної товщини вздовж площин кристалографічної орієнтації $\{110\}$, що, як відомо, є площинами спайності в структурі цинкової обманки [118]. Їхній типовий вигляд показано на рис. 2.3, б.

Із відколених шайб вирізали зразки у вигляді паралелепіпедів потрібних розмірів, використовуючи струнну пилу. Для цього відколені поверхні шайб наклеювали парафіном на столик пили та розрізали у потрібному напрямку. Різання здійснювали струною – туго натягнутою ніхромовою дротиною X20H80 діаметром 0,04 мм, яку змочували масляною суспензією дрібнодисперсного алмазного порошку АСМ-1000. Лінійна швидкість струни під час різання становила 10 м/хв.

Поверхні зрізу вручну шліфували та полірували із використанням водних суспензій алмазного порошку із зернистістю 5 мкм і 0,3 мкм відповідно. Для цього зразок наклеювали парафіном на латунний п'єдестал і поміщували всередину оправки з того ж матеріалу; навантаження на нього залишалося сталим у процесі обробки та дорівнювало вазі п'єдесталу. Під час шліфування оправку переміщували по поверхні товстої скляної плити плавними круговими рухами. При цьому періодично змінювали напрямок обертання, щоб уникнути однонаправленого шліфування. Після кожного етапу обробки зразки послідовно промивали ацетоном та ізопропанолом, а потім очищували в ультразвуковій ванні з бідистильованою водою.

Для експресної орієнтації зразка в напрямі $[111]$ вибиралося ребро двогранного кута між двома поверхнями сколу $(1\bar{1}0)$ і $(\bar{1}01)$, кут між якими становить 60° . Ці поверхні приклеювали парафіном до робочих поверхонь латунного пристосування X-подібної форми з тим самим кутом між ними. Оскільки у CdTe поверхні сколу $(1\bar{1}0)$ і $(\bar{1}01)$ є нормальними до площин типу $\{111\}$, то шліфування паралельно до граней пристосування забезпечувало отримання поверхні з такою орієнтацією. Монокристалічність зразків та правильність їх орієнтації додатково контролювали методом рентгенівської дифракції.

Відомо, що різання, шліфування та полірування кристалів CdTe абразивами супроводжуються утворенням механічно пошкодженого, частково аморфізованого приповерхневого шару, товщина якого може досягати десятикратного розміру абразивних частинок, використаних під час механічної обробки [119–121]. Такий шар характеризується підвищеною густиною дислокацій, мікротріщин та інших структурних дефектів і потребує видалення шляхом хімічного травлення або хіміко-механічного полірування. Тому заключною операцією обробки поверхонь зразків було їхнє хіміко-механічне полірування, що поєднує у собі хімічні та механічні дії: травник розчиняє поверхневі шари оброблюваного матеріалу, а продукти хімічних реакцій та мікроскопічні частинки матеріалу видаляються внаслідок переміщення зразка по полірувальній поверхні. Як травник було вибрано 3 % розчин бром у етиленгліколі та диметилформаміді. Розчини елементарного бром, який є інтенсивним

окислювачем, у органічних та неорганічних розчинниках, зокрема в диметилформаміді, є найпоширенішими сумішами для неселективного травлення CdTe і споріднених потрійних твердих розчинів (таких як $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ або $\text{Hg}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$) завдяки високій швидкості розчинення матеріалу та відмінній полірувальній здатності [122]. Додавання етиленгліколю надає травильній суміші потрібної в'язкості. За відповідних технологічних умов хімічне полірування в бромовмісних розчинах має низку переваг порівняно зі статичним хімічним травленням, забезпечуючи значно вищу швидкість зняття матеріалу та додаткове вирівнювання поверхні без погіршення її шорсткості.

Полірування здійснювали вручну на скляному диску, покритому батистовою тканиною тонкої фактури. Для проведення цієї операції зразки закріплювали на титановому п'єдесталі за допомогою парафіну та поміщали всередину плексигласової оправки. Обидва матеріали є хімічно інертними щодо розчинів бромовмісних розчинів. Зразок переміщували плавними круговими рухами по поверхні тканини, змоченої полірувальним розчином, що забезпечувало необхідний механічний вплив. Після полірування зразки промивали в диметилформаміді для видалення залишків бромовмісних розчинів, а потім у бідистильованій воді. Щоб розчинити парафін, зразки кілька разів кип'ятили в чотирехлористому вуглеці (CCl_4) протягом кількох хвилин. На завершення їх піддавали ультразвуковому очищенню в бідистильованій воді та висушували на повітрі.

На відміну від механічно шліфованих поверхонь, поверхні сколів кристалів були дзеркально гладкими, без видимих ростових дефектів (рис. 2.3, б), що є свідченням їхньої структурної досконалості, принаймні в макроскопічному масштабі. Але вони містили численні сходинок спайності, тераси та мікротріщини, що виникли під час сколювання. Тому для забезпечення паралельності та площинності у випадку, коли це є важливим для подальших вимірювань, поверхні сколу також хіміко-механічно полірували.

Якість поверхонь зразків після хіміко-механічного полірування візуально контролювали за допомогою оптичного мікроскопа при збільшеннях $\times 200$ і вище.

2.4. Отримання тонких плівок напівпровідників $A^{II}B^{VI}$ із домішками $3d$ -елементів.

Для синтезу тонких плівок магніторозчинених напівпровідників на основі сполук $A^{II}B^{VI}$ використовували два фізичні методи осадження: імпульсне лазерне осадження (ІЛО) та іонно-плазмове напилення. Як підкладки в обох методах застосовували пластини зі скла, кварцу, сапфіру та монокристалічного кремнію (Si).

Імпульсне лазерне осадження є ефективним методом отримання тонких напівпровідникових плівок, що володіє низкою важливих переваг. До них належать [123–126]: можливість випаровування під дією лазерного випромінювання практично будь-яких матеріалів незалежно від їх агрегатного стану (твердих тіл або рідин); у зумовлених дією лазерного випромінювання парах можуть перебувати атомні частинки, що суттєво відрізняється від процесу термічного розпилення; висока кінетична енергія частинок плазми (від кількох до сотень еВ), яка сприяє покращенню адгезії плівки та реалізації епітаксійного росту; висока чистота процесу завдяки проведенню осадження в умовах високого вакууму, коли нагрівається лише невелика ділянка поверхні мішені; можливість пошарового осадження матеріалу в режимі “імпульс за імпульсом”, що забезпечує точний контроль швидкості росту та товщини плівки.

Схема установки, яка застосовувалась для одержання тонких плівок на основі телуриду кадмію, зображена на рис. 2.5 [127]. Джерелом лазерного випромінювання слугував твердотільний Nd:YAG лазер із довжиною хвилі випромінювання 1064 нм, тривалістю імпульсу 7 нс, частотою 10 Гц та густиною енергії 1,5 Дж/см², що працював у імпульсному режимі.

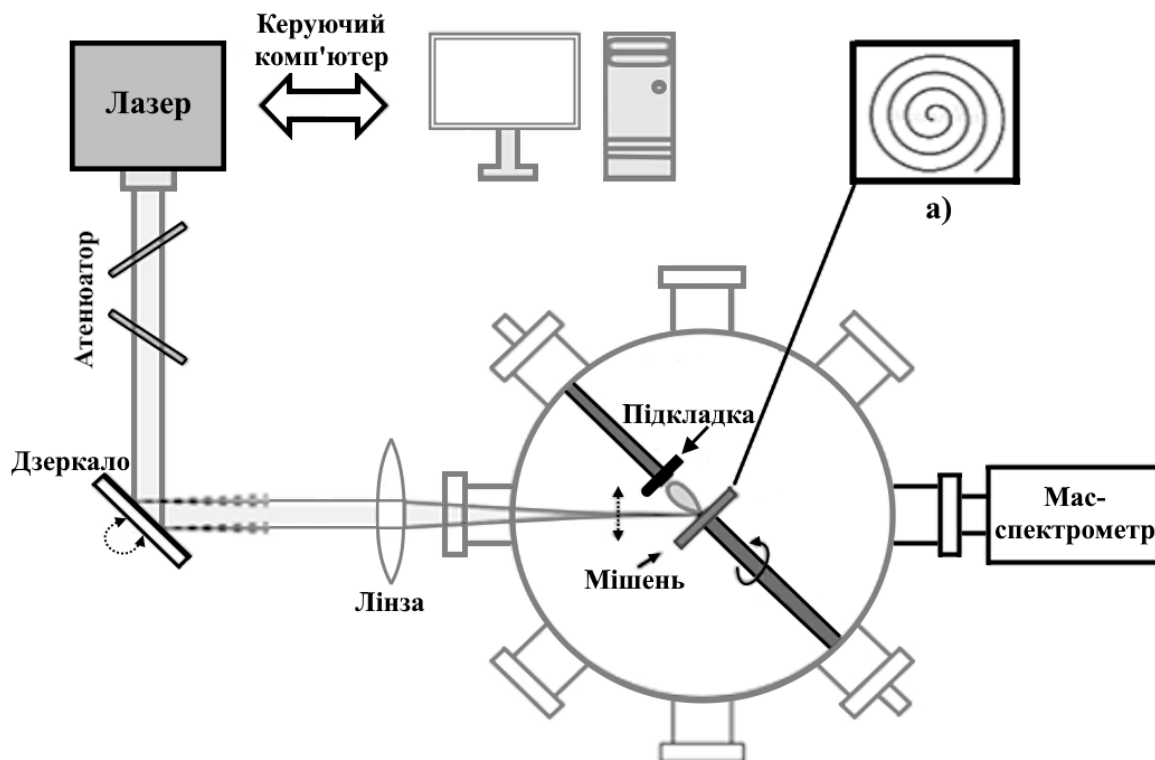


Рис. 2.5. Схематичне зображення установки для вирощування тонких плівок напівпровідників: 1 – мішень, 2 – підкладка, 3 – система лінз для фокусування лазерного променя, 4 – лазер. На вставці а) наведено хід лазерного променя на поверхні мішені.

Для збільшення густини потоку випромінювання лазерний промінь додатково фокусували на поверхні мішені за допомогою системи лінз. Лазерний промінь падав на поверхню мішені під кутом 45° , а місце його падіння було дещо зміщене відносно її геометричного центру. Хід лазерного променя на поверхні мішені наведено на вставці на рис. 2.5, а. Для забезпечення однорідності умов мішень оберталася з частотою 3 Гц. Тримачі мішені й підкладки розміщувалися у середині камери, виготовленої з нержавіючої сталі. Камера вакуумувалася до залишкового тиску 10^{-7} Тор за допомогою турбомолекулярного насоса.

Ростова камера була оснащена нагрівачем підкладки з можливістю регулювання її температури в діапазоні $20\text{--}350^\circ\text{C}$, іонною гарматою для очищення поверхні підкладки та квадрупольним мас-спектрометром для контролю складу газової

атмосфери. Матеріал, що випаровується під дією лазерного випромінювання, переноситься у вигляді плазмового потоку та осаджується на поверхні підкладки. Відстань між мішенню та підкладкою була оптимізована експериментально і становила 25 мм.

Як мішені для отримання тонких плівок використовували полікристалічні та монокристалічні об'ємні зразки відповідного складу із заданим вмістом магнітної домішки.

Для осадження тонких плівок оксидних магніторозчинених напівпровідників також застосовували іонно-плазмові напылення, яке є одним із найбільш ефективних фізичних методів синтезу оксидних плівок [128–130]. Для цього використовували установку вакуумного напылення УВН-75П-1. Основним її вузлом є планарна діодна система розпилення, розташована в робочій вакуумній камері. Систему під'єднували до високочастотного (ВЧ) генератора, який працював на частоті 1,76 МГц і забезпечував збудження плазмового розряду. Схематичне зображення установки наведено на рис. 2.6.

Екранований плоский катод діаметром в 40 мм прикріплювали до тепловідводу. На катоді розміщувалася мішень з оксидного матеріалу $Zn_{1-x}Me_xO$, виготовлена у вигляді диску діаметром 40 мм і товщиною 4–6 мм. Оксидний матеріал $Zn_{1-x}Me_xO$ – тверді розчини заміщення $Zn-Me-O$ (Me: Mn, Co, Cr) різного складу отримували твердотільним змішуванням відповідних оксидів або карбонатів. Зокрема, як вихідні матеріали були використані ZnO , $MnCO_3$, $CoCO_3$, Cr_2O_3 марки ЧДА, які застосовували без додаткового очищення. Вихідні компоненти змішували у необхідних співвідношеннях, після чого піддавали механічному синтезу в кульовому млині в етаноловому середовищі. Отриману суспензію висушували при 100 °C протягом 1 год, а потім відпалювали на повітрі при 700 °C протягом 4 год.

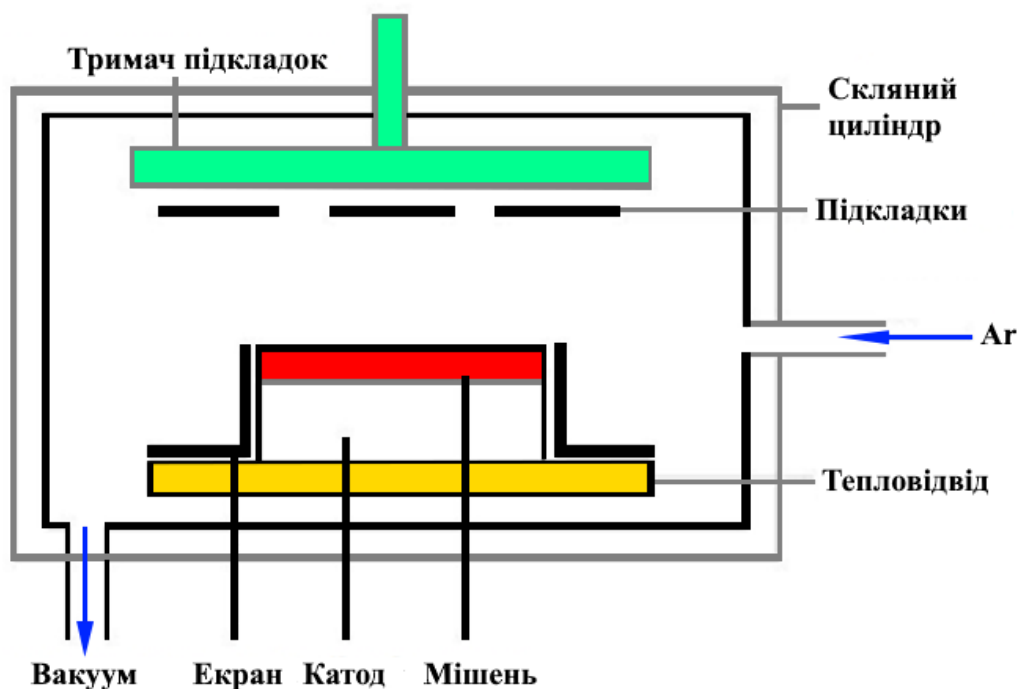


Рис. 2.6. Схематичне зображення установки вакуумного напылення УВН-75П-1

Для гомогенізації отриманих мішеней проводили повторний синтез в етанолі з наступним сушінням при 100 °С протягом 1 год. У результаті отримували порошок із розміром первинних зерен 20–50 нм, які внаслідок дії міжчастинкових сил агломерували у кластери середнім розміром 0,4–0,8 мкм. Підготовлену стехіометричну суміш завантажували у графітові прес-форми діаметром 15–40 мм і пресували під тиском 100 МПа. Отримані заготовки спікали в муфельній печі на повітрі.

Для запобігання можливого порушенню хімічного складу матеріалу під час розпилення температуру мішені підтримували на рівні не вище 200 °С. Надійний тепловий контакт між мішенню та охолоджуваним катодом забезпечували шляхом шліфування контактної поверхні мішені до високого ступеня площинності.

Робочу камеру установки вакуумували до залишкового тиску $5 \cdot 10^{-6}$ мм рт. ст. Після досягнення такого рівня вакууму у камеру подавали аргон високої чистоти (99,999%), створюючи тиск близько 10^{-2} мм рт. ст. Напругу ВЧ-генератора поступово підвищували до 1,6 кВ, після чого запалювався плазмовий розряд і розпочинався процес перенесення матеріалу мішені на підкладки внаслідок її бомбардування

іонами аргону. Потужність плазмового розряду становила 40 Вт, швидкість росту плівок – близько 3 нм/хв, відстань між мішенню та підкладкою – 35 мм. Тривалість процесу вирощування плівки зазвичай становила 2 год., а кінцева максимальна товщина плівки – 1,2 мкм. Товщину плівок визначали за масою осадженого матеріалу, а також за результатами безпосередніх вимірювань на поперечних перерізах зразків, отриманих методом просвічувальної електронної мікроскопії.

2.5. Методика експериментальних досліджень.

2.5.1. Дослідження структури, морфології, хімічного та фазового складу об'ємних кристалів і тонких плівок напівпровідників $A^{II}B^{VI}$ із домішками $3d$ -елементів.

Сильне легування суттєво змінює структуру та фазовий склад об'ємних кристалів $A^{II}B^{VI}$. Зокрема, впровадження у матрицю базової сполуки високої концентрації атомів легуючої домішки під час вирощування кристалів може бути причиною зміни параметрів кристалічної ґратки, виникнення додаткових структурних дефектів протяжного типу, а у випадку перевищення межі розчинності, скажімо, Cr у матриці – викликати його сегрегацію та фазове розшарування, яке проявляється у формуванні вторинних домішкових фаз у процесі росту чи післяростового охолодження. Для отримання достовірної інформації про зміни структури, хімічного та фазового складу кристалів, спричинені легуванням, необхідне застосування комплексу взаємодоповнювальних методів дослідження, що забезпечують аналіз у широкому діапазоні просторових масштабів, зокрема високороздільних методів. У дисертаційному дослідженні було використано як традиційні, так і новітні експериментальні методики, реалізовані за допомогою наукового обладнання провідних світових виробників.

Для визначення фазового складу досліджуваних зразків, встановлення параметрів кристалічної ґратки, кристалографічної орієнтації, а також оцінки їхньої

структурної досконалості використовували X-променеву дифрактометрію (ХПД). Дифракційні спектри реєстрували в симетричній θ – 2θ геометрії за допомогою рентгенівського дифрактометра *D8 ADVANCE X-ray Diffractometer with DAVINCI* з використанням $\text{CuK}\alpha$ -випромінювання ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) у широкому діапазоні кутів дифракції.

X-променева дифрактометрія є традиційним інтегральним методом аналізу, головним недоліком якого є обмежена чутливість до виявлення вторинних фаз за їхнього низького об'ємного вмісту, що ускладнює ідентифікацію нанорозмірних преципітатів та інших структурних складових, присутніх у невеликих кількостях.

Одним із основних методів, використаних для дослідження морфології поверхонь зразків, була атомно-силова мікроскопія (АСМ). В наших дослідженнях використано атомно-силові мікроскопи виробництва компаній *Anfatec*, *NT-MDT* та *Nanotec Electronica S.L.* У переважній більшості експериментів використовувався напівконтактний режим. Застосовувались кантилевери з резонансною частотою близько 150 кГц, радіусом кривизни загострення 10 нм та кутом при його вершині $\leq 22^\circ$. Для аналізу отриманих результатів використовували програмне забезпечення вищенаведених фірм, що забезпечує отримання й обробку даних, фільтрацію та згладжування, а також статистичний аналіз отриманих зображень. Слід відзначити, що зображення поверхні, відзняті на різних ділянках різних зразків, мали ідентичний характер, що є свідченням достатньо доброї відтворюваності та повторюваності результатів. Характерними є також відтворюваність і повторюваність особливостей зображень поверхні одних і тих самих зразків, відзнятих за допомогою різних атомно-силових мікроскопів.

Дослідження поверхні, виявлення дефектів структури та вторинних фаз на них проводилися також із використанням скануючої електронної мікроскопії (СЕМ). Дослідження поверхні зразків цим методом проводили за допомогою мікроскопа *Tescan Vega 3* з вольфрамовим катодом, який забезпечував роздільну здатність порядку 4 нм. Зображення отримували в режимах вторинних (ВЕ) та пружно відбитих (ПВЕ) електронів, прикладаючи прискорювальну напругу в діапазоні 10–30 кВ. Режим ВЕ використовували для дослідження морфології поверхні й особливостей її рельєфу,

тоді як режим ПВЕ забезпечував композиційний контраст, а тому його переважно застосовували для виявлення фазових неоднорідностей та областей із різним елементним складом.

Tescan Vega 3 був оснащений системою енергодисперсійного Х-променевого мікроаналізу (ЕХПМ) *Bruker Quantax*. Поєднання методів СЕМ і ЕДХПМ дозволяло визначати локальний хімічний склад виявлених вторинних фаз і дефектів структури, а також досліджувати просторовий розподіл основних елементів і легуючої домішки в матеріалі на мікрометричному рівні.

Для візуалізації дислокацій, двійників, малокутових границь, виділень вторинних фаз та інших типів протяжних дефектів у кристалах проводилося травлення їх поверхонь з кристалографічною орієнтацією $\{111\}$ селективним травником складу $\text{HF}:50\% \text{CrO}_3$ в $\text{H}_2\text{O} = 2:3$ (за об'ємом) [131]. Травлення здійснювали за кімнатної температури протягом 15–20 с, після чого зразки багаторазово промивали у бідистильованій воді та висушували паперовими фільтрами. Оскільки цей травник формує дислокаційні ямки травлення лише на поверхнях $\{111\}\text{Te}$, його також використовували для визначення полярності поверхонь зразків.

Чутливість енергодисперсійного Х-променевого мікроаналізу недостатня для визначення низьких концентрацій $3d$ -домішок у кристалах, наприклад, хрому в CdTe . Тому для дослідження розподілу домішки в об'ємі кристалів та кількісного визначення її концентрації застосовували метод вторинної іонної мас-спектрометрії у режимі профілювання за глибиною на приладі *TOF.SIMS 5* виробництва *IONTOF GmbH*. Для аналізу вторинних іонів використовували первинний пучок іонів Bi^+ з енергією 25 кеВ, тоді як профілі концентрації за глибиною отримували шляхом пошарового розпилення зразків пучком іонів кисню з енергією 500 еВ. Площа розпилення зазвичай становила $100 \times 100 \text{ мкм}^2$ або $200 \times 200 \text{ мкм}^2$, а площа аналізованої ділянки – $50 \times 50 \text{ мкм}^2$. Швидкість ерозії матеріалу визначали за глибиною кратерів, виміряною за допомогою контактного профілометра *Veeco Dektak 150*, що дозволило перевести часову шкалу профілювання у шкалу глибин. Для кількісного визначення концентрації хрому використовували метод калібрувальної кривої [132].

Для дослідження локальної структури, фазового розшарування та неоднорідностей хімічного складу в легованому й імплантованому матеріалі використовували метод скануючої трансмісійної електронної мікроскопії в режимі темного поля з висококутовим кільцевим детектором (HAADF-STEM). Завдяки високій просторовій роздільній здатності та Z-контрасту він дозволяв виявляти дефектні ділянки, області сегрегації домішки та виділення вторинних фаз, аналізувати їхню морфологію, розміри та просторовий розподіл, а також візуалізувати локальні композиційні неоднорідності в нанометровому масштабі. Отримані HAADF-STEM зображення слугували основою для подальшого ЕДХПМ-дослідження елементного складу виявлених неоднорідностей. Дослідження виконували на мікроскопі *FEI Tecnai Osiris*, оснащеному спектрометром *Bruker Quantax*.

Ламелі для проведення HAADF-STEM-досліджень з вибраних ділянок зразків виготовляли за допомогою фокусованого іонного пучка (ФІП) Ga^+ , використовуючи двопроменеву систему *SEM-FIB Quanta 3D 200i*. На рис. 2.7 проілюстровано процес вирізання ламелі в напрямку, перпендикулярному до осі голкоподібного преципітату на поверхні зразка $\text{CdTe}:\text{Cr}$ з кристалографічною орієнтацією $\{110\}$.

Щоб ідентифікувати вторинні фази, визначити параметри їхньої кристалічної структури та орієнтаційні співвідношення з матрицею CdTe , було використано метод високороздільної трансмісійної електронної мікроскопії (ВР-ТЕМ). Дослідження виконували з використанням просвічувального електронного мікроскопа *FEI Titan Cubed 80–300*, що забезпечував атомну роздільну здатність, прикладаючи прискорюючу напругу 300 кВ. Аналіз отриманих ВР-ТЕМ зображень здійснювали із застосуванням швидкого перетворення Фур'є (FFT), що дозволяло визначати міжплощинні відстані та індексувати кристалографічні площини. Зразки для ВР-ТЕМ виготовляли тим самим способом, що й для вимірювань HAADF-STEM.

Для вивчення кристалічної та фазової структури поверхні хіміко-механічно полірованих і імплантованих зразків, а також їх морфології, використовували два методи електронної дифракції на відбиття.

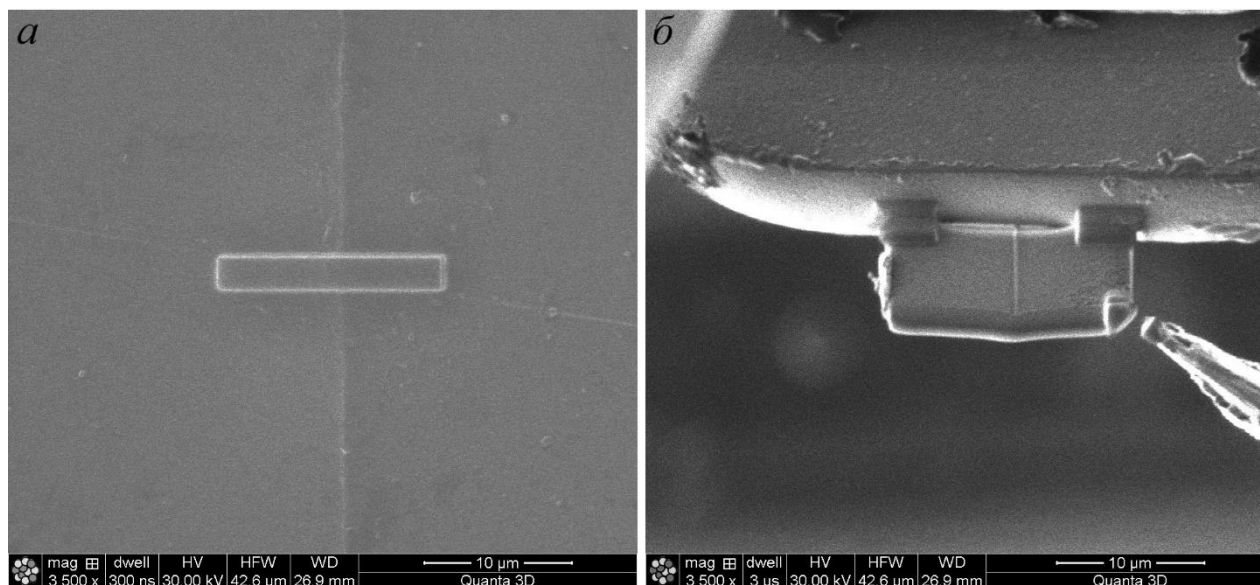


Рис. 2.7. Контур вирізання ламелі на (110)-орієнтованій поверхні зразка CdTe:Cr (а) та поперечний переріз підготовленої ламелі, що містить преципітат Cr_3Te_4 (б).

Дослідження методом дифракції швидких електронів на відбиття (ДШЕВ) проводили за допомогою електронного мікроскопа *JEOL JEM-6A*, оснащеного спеціальним тримачем зразка, змонтованим під проекційною лінзою на відстані близько 300 мм від фотопластинки. Конструкція тримача дозволяла обертати, нахиляти зразок і переміщувати його у горизонтальній площині. Формування зображення відбувалося без використання магнітних лінз, які слугували лише для формування електронного пучка. Дифракційну картину ДШЕВ спостерігали на екрані мікроскопа та фотографували. Вимірювання проводили за прискорювальної напруги 50 кВ та кута ковзного падіння електронного пучка 1° . З метою полегшення аналізу дифрактограм фотографії сканували та оцифровували.

Дослідження методом дифракції повільних електронів (ДПЕВ) виконували з використанням електронного мікроскопа *LEEM III (Elmitec)* в умовах надвисокого вакууму (залишковий тиск $3 \cdot 10^{-11}$ мбар) та енергії електронів у діапазоні 30–40 еВ, що забезпечувало надзвичайно високу поверхневу чутливість методу та можливість дослідження структури одного-двох верхніх атомних шарів у реальному часі як у прямому, так і у зворотному просторі. Отримані дифракційні картини обробляли шляхом фільтрування на основі швидкого перетворення Фур'є для пригнічення

інтенсивної плями вторинних електронів, яка частково маскувала дифракційні рефлекси від поверхні зразка.

Для дослідження топографії поверхні в областях локалізації вторинних фаз у зразках CdTe:Cr, легованих під час вирощування, а також для вивчення еволюції рельєфу поверхні зразків у процесі іонної імплантації та визначення параметрів її шорсткості, використовували метод атомно-силової мікроскопії. Вимірювання проводили на атомно-силовому мікроскопі *Agilent Technologies 5600LS* у напівконтактному режимі сканування з використанням кремнієвого зонда радіусом 7 нм. Обробку експериментальних даних здійснювали за допомогою програмного пакета *SPIP 5.1.4*.

2.5.2. Оптичні дослідження об'ємних кристалів і тонких плівок напівпровідників $A^{\text{II}}B^{\text{VI}}$ із домішками 3d-елементів.

Дослідження оптичних констант необхідно проводити за допомогою спектрального приладу, що володіє високою дисперсією в широкому спектральному діапазоні. З цією метою в установці використовувався монохроматор МДР-23 із змінними дифракційними ґратками 1200 штр./мм, 600 штр./мм, 300 штр./мм і оберненою лінійною дисперсією 13 Å/мм, 6 Å/мм, 52 Å/мм відповідно. Принцип роботи установки базується на методиці синхронного детектування [133], реалізація якого досягається поміщенням в оптичному каналі модулятора світлового потоку, використанням підсилювача змінного струму В6-4 і синхронного детектора В9-2. Метод синхронного детектування має низку суттєвих переваг, головною з яких є ефективне пригнічення паразитних модуляцій досліджуваного сигналу за інтенсивністю та фазою. Це особливо важливо під час реєстрації слабких світлових потоків, оскільки забезпечує істотне підвищення співвідношення сигнал/шум і точності вимірювань. Залежно від спектрального діапазону, в якому проводилися вимірювання, використовували відповідний тип фотоприймача. У роботі застосовували фотоелектронні помножувачі ФЕП-79 (спектральний діапазон 300–800 нм), ФЕП-62 та ФЕП-112 (400–1200 нм).

Для дослідження системи точкових дефектів, утворених у кристалах CdTe внаслідок сильного легування хромом, характеру входження атомів домішки в кристалічну матрицю, а також впливу фазового розшарування на механізми оптичної екстинкції застосовували інфрачервону (ІЧ) спектроскопію. Дослідження проводили шляхом вимірювання спектрів оптичного пропускання зразків в області прозорості цієї сполуки. Такий метод широко використовують для оцінювання кристалічної досконалості CdTe, призначеного для виготовлення детекторів іонізаційного випромінювання та підкладок для епітаксії HgCdTe, оскільки він є чутливим до наявності в матеріалі включень і преципітатів вторинних фаз, мінімізація яких є критичною для таких застосувань.

Для зменшення втрат на розсіювання та відхилення променя, поверхні зразка, через які проходить випромінювання, повинні бути плоскопаралельними та оптично гладкими. Тому їх хіміко-механічно полірували за наведеною вище методикою (пункт 2.2). Освітлювалися поверхні з кристалографічними орієнтаціями $\{110\}$ та $\{111\}$.

Для вимірювання спектрів оптичного ІЧ-пропускання досліджуваних зразків використовували два спектрометри. Вимірювання у ближній ІЧ-області спектра проводили на двопробієвому спектрофотометрі *Cary 5000 UV-Vis-NIR*, оснащеному детектором *PbSmart NIR*. Спектральна роздільна здатність становила 0,5 нм, а максимальна похибка пропускання не перевищувала 1%.

Спектри в діапазоні довжин хвиль 2–25 мкм реєстрували за допомогою Фур'є-спектрометра *Spectrum BX-II* виробництва *Perkin Elmer*, побудованого на базі однопроменевого сканувального інтерферометра *Dynascan* та оснащеного світлоподільником Ge/KBr і DTGS-детектором. Співвідношення сигнал/шум приладу становило 15000:1, а спектральна роздільна здатність – не гірша за $0,8 \text{ см}^{-1}$. Вбудована система *Sure Scan* перевірки приладу забезпечувала достовірність отриманих вимірів.

З метою підвищення чутливості вимірювань до слабого поглинання та розсіювання в області прозорості CdTe використовували зразки завтовшки 1,5–2 мм. Для вимірювань поблизу краю фундаментального поглинання товщину зразків зменшували шляхом полірування до 0,2–0,3 мм, що давало змогу розширити діапазон вимірювань у бік більших коефіцієнтів поглинання. Усі вимірювання проводили за

кімнатної температури та за нормального падіння випромінювання на поверхню зразків.

Для дослідження фазового складу поверхонь зразків після хіміко-механічного полірування та імплантації іонами Cr^+ і аналізу структурних змін у них, спричинених цими технологічними операціями, застосовували метод раманівської спектроскопії (спектроскопії комбінаційного розсіювання). Для порівняння дослідження також проводили на свіжих кристалічних сколах.

Спектри комбінаційного розсіювання світла досліджуваних зразків реєстрували за кімнатної температури за допомогою мікрораманівського спектрометра *Renishaw InVia Reflex* зі спектральною роздільною здатністю не гіршою за 2 см^{-1} . Для збудження раманівського сигналу використовували лазер із довжиною хвилі 785 нм, що дозволяло зменшити вплив флуоресцентного фону в зразках, порівняно з використанням коротших довжин хвиль [134]. Вимірювання зазвичай проводили за потужності лазерного випромінювання 0,5 мВт і часу експозиції 1–2 с. Обробку отриманих спектрів здійснювали за допомогою програмного забезпечення *Wire 4.4* компанії *Renishaw*.

2.5.3. Дослідження магнітних властивостей кристалів та тонких плівок напівпровідників $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$ із домішками $3d$ -елементів.

Дослідження магнітних властивостей кристалів та тонких плівок напівпровідників $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$ із домішками $3d$ -елементів проводили для встановлення природи магнітного впорядкування, спричиненого введенням хрому в кристалічну матрицю. Особливу увагу приділяли з'ясуванню ролі вторинних домішкових фаз у легованих під час вирощування кристалах $\text{CdTe}:\text{Cr}$ та зразках, імплантованих іонами Cr^+ . Магнітні властивості є визначальними для оцінювання перспектив практичного використання таких матеріалів у спінтроніці. Поєднання магнітних досліджень із структурними та мікроскопічними дозволило встановити взаємозв'язок між фазовим складом, дефектною структурою та магнітною поведінкою досліджуваних зразків.

Для вивчення магнітних властивостей об'ємних кристалів застосовували комплекс взаємодоповнювальних методів, що включав магнітометрію, електронний парамагнітний резонанс (ЕПР) та магнітно-силову мікроскопію (МСМ). Використання цих методів дозволяло дослідити характер магнітного впорядкування, його температурну залежність, магнітну анізотропію та просторовий розподіл магнітних неоднорідностей у матеріалі.

Магнітні властивості сильно легованих та імплантованих зразків досліджували за допомогою вібраційного магнітометра *Lake Shore 7407*, оснащеного кріостатом *Janis Research 74018A*, який забезпечував вимірювання в широкому діапазоні температур із високою точністю їх стабілізації. Досліджувалися польові та температурні залежності намагніченості в постійному магнітному полі в діапазоні від температури рідкого азоту до 450 К. Усі вимірювання проводили в покроковому режимі зі стабілізацією температури в кожній експериментальній точці як під час охолодження, так і під час нагрівання зразків.

Спектри ЕПР досліджуваних у роботі зразків реєстрували за допомогою спектрометра *Bruker Elexys E580*, що працював у X -діапазоні на частоті 9,4 ГГц із модуляцією магнітного поля 100 кГц та амплітудою модуляції 0,05 мТл. Він був оснащений системою контролю температури *Bruker ER 4131VT*, яка забезпечувала вимірювання в діапазоні від температури рідкого азоту до кімнатної температури, а також програмним забезпеченням *Bruker Elexsys*. Для вивчення магнітної анізотропії досліджували кутові залежності спектрів феромагнітного резонансу. Вимірювання проводили під час обертання зразків відносно зовнішнього магнітного поля в площині, реєструючи зміни положення та форми резонансних ліній. Для проведення таких вимірювань зразки кристалів CdTe:Cr виготовляли у формі прямокутного паралелепіпеда, грані якого мали кристалографічну орієнтацію $\{110\}$ та $\{111\}$.

Для візуалізації локального розподілу магнітних доменів і магнітних неоднорідностей на поверхні зразків CdTe:Cr використовували метод магнітно-силової мікроскопії (МСМ). Магнітно-силові дослідження виконували на сканувальному зондовому мікроскопі *NanoScope IIIa Dimension 3000™* у двопрохідному режимі сканування, що дозволяло мінімізувати вплив рельєфу на

магнітний контраст. Під час першого проходу реєстрували топографію поверхні, тоді як під час другого магнітний зонд переміщувався над поверхнею на фіксованій висоті 10 нм. Для вимірювань використовували магнітні зонди *NANOSENSORSTM PPP-MFMR* з коерцитивною силою близько 300 Ое, попередньо намагнічені вздовж осі зонда в полі постійного магніту.

2.5. Висновки до розділу 2.

1. Модифіковано технологічні процеси синтезу шихти та вирощування кристалів телуриду кадмію методом фізичного транспорту через парову фазу, що дозволило надійно отримувати сильно леговані монокристали CdTe:Cr.

2. Підібрано технологічні параметри для сильного легування монокристалів CdTe шляхом імплантації іонами Cr⁺, що дало змогу одержати імплантовані шари з концентрацією домішки, яка значно перевищує її граничну рівноважну розчинність у цьому матеріалі.

3. Оптимізовано режими та термодинамічні умови отримання тонких плівок магніторозчинених напівпровідників на основі A^{II}B^{VI} методами імпульсної лазерної абляції та іонно-плазмового напилення на різних підкладках.

4. Підібрано й обґрунтовано комплекс експериментальних методів дослідження, який дає змогу вивчити вплив легування 3d-елементами на структурні, оптичні та магнітні властивості масивних кристалів і плівок CdTe та ZnO.

РОЗДІЛ 3. ВПЛИВ ЛЕГУВАННЯ 3d-ЕЛЕМЕНТАМИ НА СТРУКТУРУ, МОРФОЛОГІЮ, ДЕФЕКТНИЙ ТА ФАЗОВИЙ СКЛАД МОНОКРИСТАЛІВ І ТОНКИХ ПЛІВОК CdTe ТА ZnO.

Сильне легування 3d-елементами перехідних металів супроводжується суттєвою перебудовою домішково-дефектної структури напівпровідникових сполук $A^{II}B^{VI}$, а за певних умов може призводити до сегрегації домішки та утворення вторинних фаз. Імплантація іонами високої енергії додатково модифікує приповерхневий шар опромінених зразків через формування радіаційних дефектів і спричинює зміну морфології поверхні. Для тонких плівок морфологія поверхні, кристалічна структура та фазовий склад значною мірою визначаються умовами осадження, а також типом і концентрацією легуючої домішки. Комплексне дослідження цих явищ є необхідною передумовою для встановлення закономірностей впливу легування на їхні оптичні та магнітні властивості, що визначає перспективи практичного використання отриманих матеріалів у спінтроніці та оптоелектроніці. У цьому розділі наведено результати дослідження структури, морфології поверхні, дефектного та фазового складу монокристалів CdTe:Cr [116, 135–137], імплантованих іонами Cr^{+} приповерхневих шарів CdTe [117, 138–142], а також тонких плівок $Zn_{1-x}Me_xO$ (Me: Mn, Co, Ni) [127, 143–146], отримані із застосуванням комплексу взаємодоповнювальних методів структурної діагностики.

3.1. Структура та фазовий склад сильнолегованих монокристалів CdTe:Cr, вирощених із парової фази.

3.1.1. Дослідження змін у структурі та фазовому складі монокристалів CdTe внаслідок легування хромом і встановлення межі розчинності домішки.

Для дослідження структури монокристалів CdTe:Cr, вирощених модифікованим методом фізичного транспорту через парову фазу, а також для виявлення можливої

фазової неоднорідності було проведено дослідження методом X-променевої дифракції за кімнатної температури [135, 147]. Із кристалічних злитків з усіма рівнями легування, а також із нелегованого кристалу, отриманого тим самим методом, було відколено зразки, які розтирали у яшмовій ступці пестиком з того ж матеріалу. Отриманий порошок досліджували в геометрії θ - 2θ (схема Брегга-Брентано). Відповідні дифрактограми наведено на рис. 3.1. Вони свідчать на користь однофазності всіх отриманих матеріалів, оскільки містять лише дифракційні піки, характерні для структури цинкової обманки CdTe. Ідентифікацію та індексацію піків проводили відповідно до даних бази ASTM [148].

За положеннями дифракційних максимумів CdTe з використанням екстраполяційної функції Нельсона-Райлі [149] було визначено параметри ґратки досліджуваних матеріалів. Отримано такі значення: $a = 6,485 \text{ \AA}$ для нелегованого зразка; $a = 6,483 \text{ \AA}$ – для зразка з 0,5 ат.% Cr; $a = 6,477 \text{ \AA}$ – для зразка з 2,5 ат.% Cr; $a = 6,481 \text{ \AA}$ – для зразка з 5 ат.% Cr у шихті.

Початкове зменшення сталої ґратки CdTe внаслідок легування вказує на користь впровадження частини атомів хрому в її катіонні вузли, оскільки, згідно з даними Шеннона [150], ефективний іонний радіус Cr^{2+} у тетраедричній координації ($0,73 \text{ \AA}$) є значно меншим за радіус Cd^{2+} ($0,92 \text{ \AA}$). Подібна поведінка спостерігалася в роботах [14, 91] і пояснювалася утворенням твердого розчину $\text{Cd}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Te}$. Проте в нашому випадку максимальна зміна параметра ґратки становить лише 0,12 % для зразка з номінальним вмістом хрому 2,5 ат.%. Водночас у [12] для матеріалу такого самого складу, вирощеного методом сублімації, було отримано значення $a \approx 6,462 \text{ \AA}$, а також спостерігалася його лінійна залежність аж до значення $x = 0,05$. Виходячи з цієї логіки, невелике збільшення сталої ґратки при зростанні номінального рівня легування до 5 ат.% Cr може бути пов'язане зі зменшенням концентрації атомів хрому, розчинених у матриці CdTe. Проте з огляду на малу величину спостережуваної зміни не можна виключати вплив перебудови дефектної структури та внутрішніх механічних напружень у кристалі.

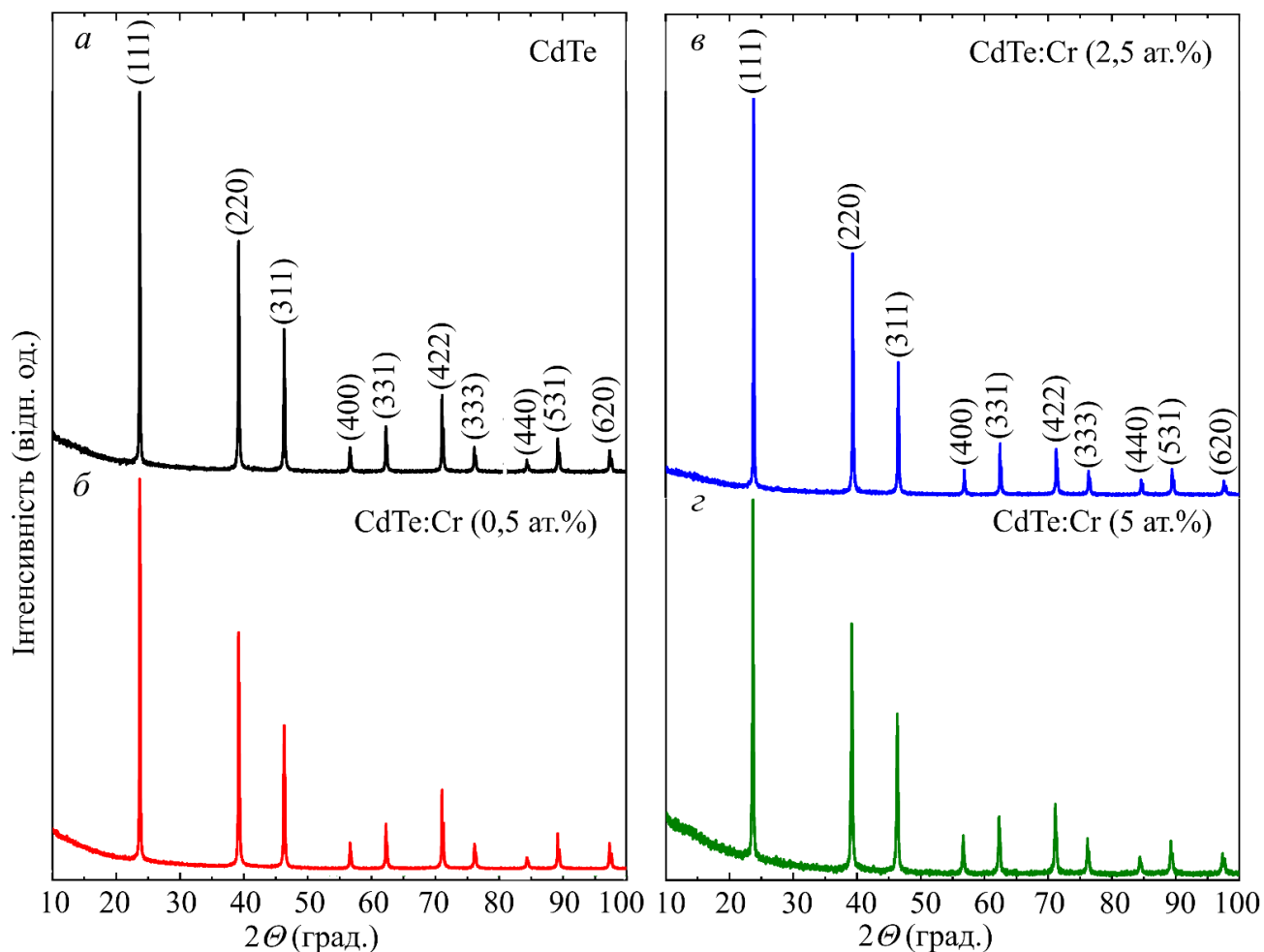


Рис. 3.1. Порошкові дифрактограми Х-променів для монокристалів CdTe, вирощених модифікованим методом фізичного транспорту через парову фазу: нелегованого (а); CdTe:Cr з номінальним вмістом 0,5 ат.% Cr (б); CdTe:Cr з номінальним вмістом 2,5 ат.% Cr (в); CdTe:Cr з номінальним вмістом 5 ат.% Cr (г).

Зростання параметра ґратки для кристалу з вмістом 5 ат.% Cr порівняно зі зразком, що містив 2,5 ат.% Cr, підтверджується також порівнянням дифрактограм, отриманих зі сколених поверхонь цих зразків з орієнтацією $\{110\}$, наведених на рис. 3.2, а і в у напівлогарифмічних координатах. З положень рефлексів (220) і (440) отримано значення $a = 6,479 \text{ \AA}$ для номінально менш легованого і $a = 6,484 \text{ \AA}$ – для номінально більш легованого зразка. Додаткові слабоінтенсивні лінії в околі кутів 35°

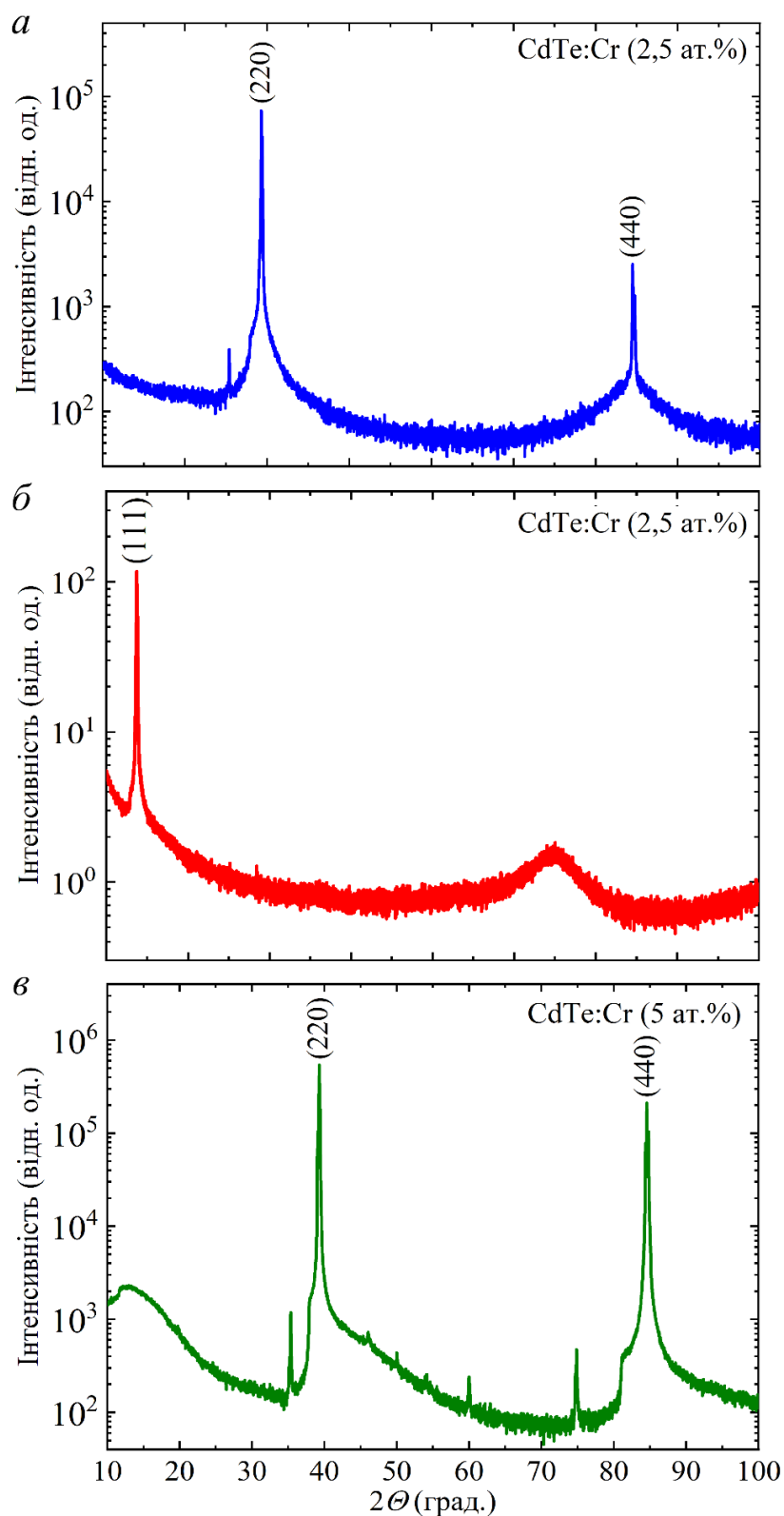


Рис. 3.2. Дифрактограми поверхонь зразків CdTe з номінальним вмістом 2,5 ат.% Cr (*a*, *б*) та 5 ат.% Cr (*в*): *a*, *в* – сколи з орієнтацією {110}; *б* – хіміко-механічно полірована поверхня з орієнтацією {111}.

і 75° найімовірніше пов'язані із залишковою CuK_β -компонентою випромінювання рентгенівської трубки та не свідчать про утворення вторинних фаз.

На рис. 3.2, б показано також X-променевий дифракційний спектр зразка з номінальним вмістом 2,5 ат.% Cr та кристалографічною орієнтацією типу $\{111\}$, поверхня якого була хіміко-механічно відполірована у бромному травнику. Окрім основного вузького піку від монокристалічної матриці, на ньому спостерігається широка смуга низької інтенсивності з максимумом поблизу $2\theta \approx 75^\circ$. Як буде показано нижче, вона пов'язана з наявністю аморфізованого поверхневого шару нанометрової товщини, сформованого внаслідок полірування та збагаченого телуrom і його оксидами.

Електронно-мікроскопічні зображення поверхонь сколів CdTe:Cr з орієнтацією $\{110\}$ демонструють характерну для монокристалічного матеріалу морфологію: переважно гладку та однорідну поверхню дзеркального типу, без видимих вторинних фаз. На них спостерігаються лише окремі лінійні дефекти чи сходинки сколювання, а також поодинокі дрібні частинки, пов'язані з процесом крихкого розколювання вздовж площин спайності.

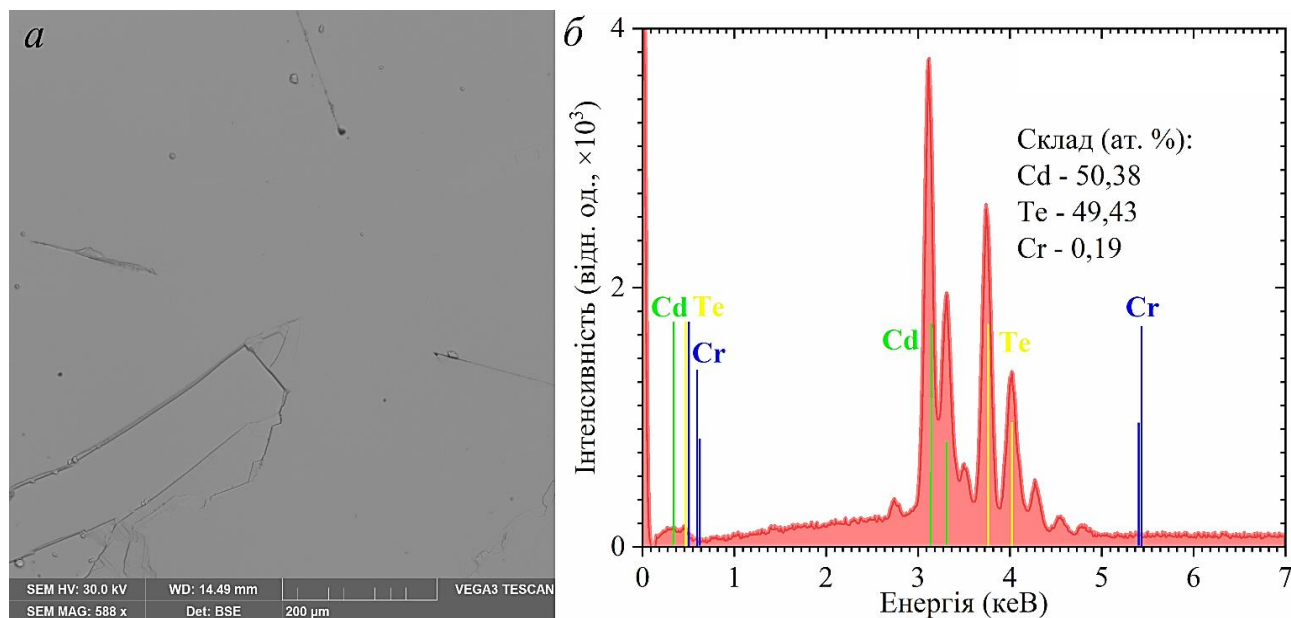


Рис. 3.3. Електронно-мікроскопічне зображення поверхні сколу зразка CdTe з номінальним вмістом 2,5 ат. % Cr (а) і результати його хімічного аналізу методом енергодисперсійного X-променевого мікроаналізу (б).

Результат визначення хімічного складу із застосуванням енергодисперсійного Х-променевого мікроаналізу для сколу, показаного на рис. 3.3, *а*, наведено на рис. 3.3, *б*. ЕДХПМ-вимірювання, виконані в однорідних ділянках багатьох сколів, показали, що концентрація хрому для всіх рівнів легування перебувала в межах 0,15–0,3 ат.%, тобто на рівні чутливості методу [136, 151].

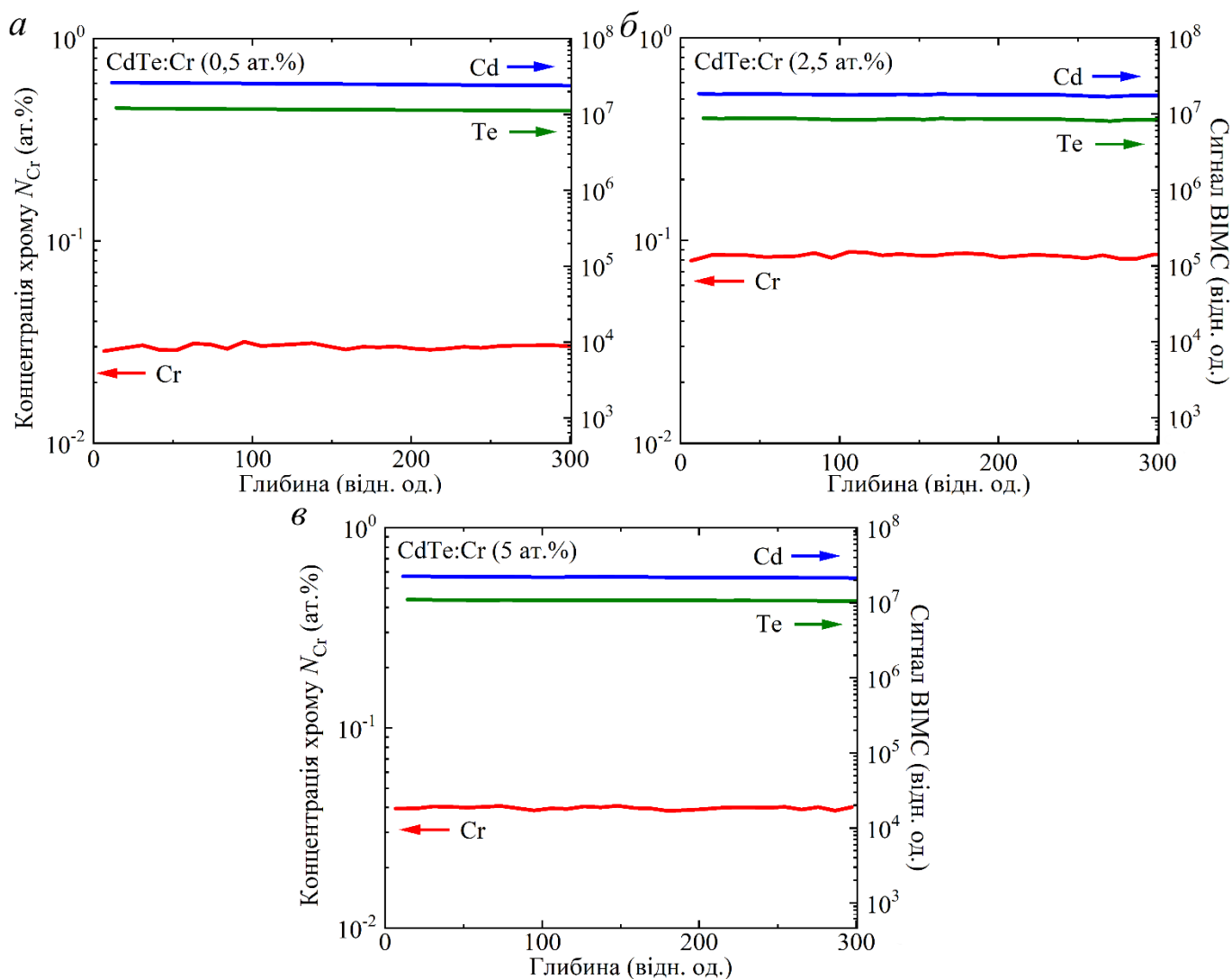


Рис. 3.4. Типові ВІМС-профілі Cr, Cd і Te для зразків CdTe:Cr, вирощених модифікованим методом фізичного переносу через парову фазу з концентрацією легуючої домішки у шихті: 0,5 ат. % (*а*); 2,5 ат. % (*б*); 5 ат. % (*в*).

Для точного визначення концентрації хрому у кристалічній матриці CdTe було застосовано метод вторинної іонної мас-спектроскопії [135, 137, 147]. Типові ВІМС-профілі Cr, Cd і Te для сколених зразків показані на рис. 3.4. Всупереч очікуванню,

вищу концентрацію хрому було виявлено в кристалах, вирощених із шихти з номінальним вмістом домішки 2,5 ат. % Cr. Для матеріалів з номінальним вмістом 0,5 і 5 ат.% Cr отримані значення були переважно в 2–3 рази нижчими. Водночас слід зазначити, що концентрація хрому помітно варіювала між різними зразками одного рівня легування та навіть у різних областях одного зразка.

Максимальна концентрація хрому, визначена за даними ВІМС, не перевищувала 0,1 ат. %, тому це значення можна розглядати як рівноважну межу розчинності цього елемента у CdTe. Воно практично збігається з концентрацією, наведеною у [111] для кристалів CdTe:Cr, вирощених із розплаву, проте є на порядок меншим за значення, отримані в роботі [12] для кристалів, вирощених з парової фази.

3.1.2. Преципітація вторинних фаз у сильно легованих монокристалах CdTe:Cr, вирощених із парової фази.

На відміну від сколів, під час дослідження методом скануючої електронної мікроскопії морфології хіміко-полірованих поверхонь зразків CdTe:Cr з номінальним вмістом 2,5 і 5 ат.% Cr було виявлено частинки вторинних фаз [116, 135–137, 151, 152]. Вони проявлялися у вигляді просторово упорядкованої системи голкоподібних (ниткоподібних) утворень на поверхнях типу $\{110\}$, зорієнтованих уздовж трьох напрямків (рис. 3.5 *в, г*). У найменш легованих кристалах такі виділення не детектувалися (рис. 3.5, *а*). На поверхнях із кристалографічною орієнтацією $\{111\}$ спостерігаються також полігональні утворення – переважно п’ятикутної та трикутної форми, сторони яких зорієнтовані в тих самих напрямках, що й голкоподібні утворення (рис. 3.5, *д, е*).

Як правило, густина та розміри виявлених виділень були більшими у кристалах, вирощених із шихти з номінальним вмістом Cr 2,5 ат.%, ніж у кристалах із 5 ат.% Cr, що проілюстровано на рис. 3.5. Водночас ці параметри істотно варіювали не лише для зразків одного рівня легування, а й між різними ділянками одного й того самого кристалу. Товщина голок змінювалася в діапазоні від кількох десятків нм до понад 1 мкм, а їхня довжина та латеральні розміри полігонів сягали 500 мкм. Виявлено

тенденцію до деякого підвищення поверхневої концентрації утворень у периферійних областях вирощених кристалів, прилеглих до стінок ампули.

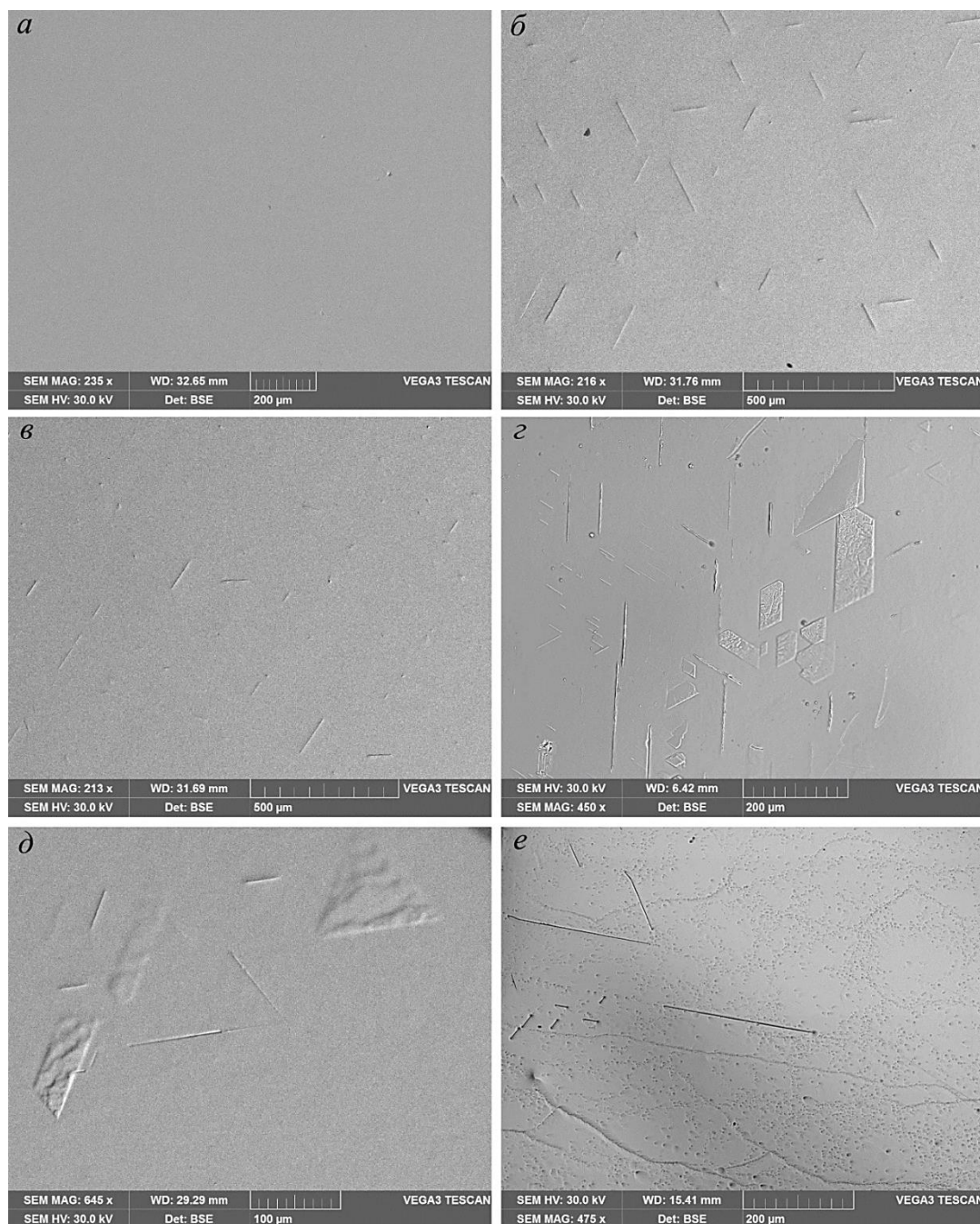


Рис. 3.5. СЕМ-зображення хіміко-механічно полірованих поверхонь зразків CdTe:Cr, вирощених із шихти з номінальним вмістом Cr: 0,5 ат.% (*a*), 2,5 ат.% (*б, в*) та 5 ат.% (*г, д, e*). Поверхні на рис. 3.5, *a–в* мають кристалографічну орієнтацію $\{110\}$, на рис. 3.5, *г–e* – орієнтацію $\{111\}$. Поверхню зразка на рис. 3.5, *e* оброблено селективним травником.

На рис. 3.6, *а*, *б* наведено АСМ-зображення голкоподібного дефекту на поверхні з орієнтацією $\{110\}$ і полігонального дефекту на поверхні з орієнтацією $\{111\}$. Їхня топографія свідчить, що матеріал дефектів травиться повільніше, ніж матриця CdTe, завдяки чому вони виступають над поверхнею після хіміко-механічного полірування та стають доступними для спостереження. Таким чином, 3 %-й розчин бром у суміші етиленгліколю та диметилформаміду, який є полірувальним травником для однорідного CdTe, у присутності вторинних фаз фактично діє як селективний, виявляючи їх завдяки різній швидкості травлення виділень і матриці. Нерівний рельєф поверхні виділень, імовірно, зумовлений їхнім частковим викришуванням під час хіміко-механічного полірування. На рис. 3.6, *а* поблизу голкоподібного дефекту спостерігаються також поодинокі субмікронні частинки цих фаз.

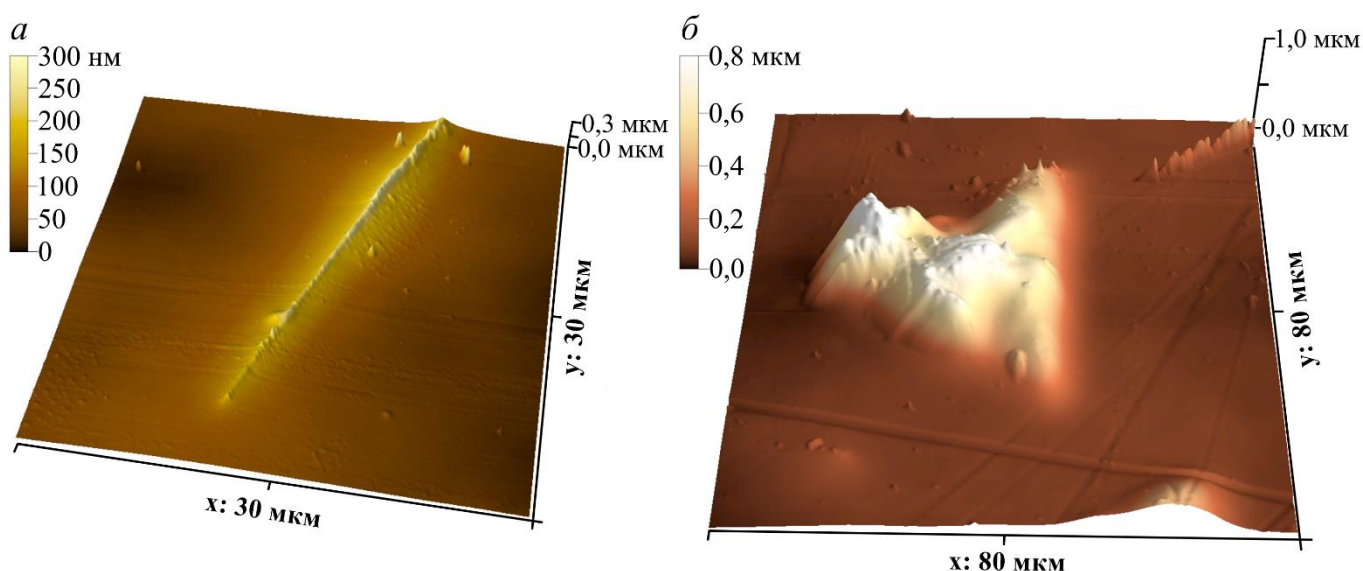


Рис. 3.6. АСМ-зображення дефектів на хіміко-механічно полірованих поверхнях зразків CdTe з номінальним вмістом 5 ат.% Cr та орієнтацією $\{110\}$ (*а*) і $\{111\}$ (*б*).

Кути між напрямками, уздовж яких розташовані голкоподібні дефекти на поверхнях з орієнтацією $\{110\}$, становлять близько $70^{\circ}30'$ або $54^{\circ}30'$ (рис. 3.7, *а*), а на поверхнях з орієнтацією $\{111\}$ між ними спостерігається кут 60° (рис. 3.7, *б*). Таке взаємне розташування можна пояснити, якщо припустити, що голкоподібні та полігональні утворення є тим самим типом дефектів, а саме тонкими пластинками з площинами габітусу $\{111\}$. Відомо, що у структурі типу цинкової обманки існують

чотири кристалографічно еквівалентні площини сімейства $\{111\}$ [153], які можуть бути площинами габітусу пластинчастих преципітатів. На поверхні з орієнтацією $\{111\}$ одна з цих площин збігається з поверхнею кристалу, тоді як три інші перетинають її, утворюючи три напрямки, взаємно розташовані під кутом 60° . Для поверхні з орієнтацією $\{110\}$ лише три з чотирьох площин сімейства $\{111\}$ перетинають її, тоді як четверта паралельна цій поверхні. Лінії їхнього перетину утворюють кути $70^\circ 32'$ і $54^\circ 44'$, що добре узгоджуються з експериментально спостережуваними кутами між голкоподібними дефектами.

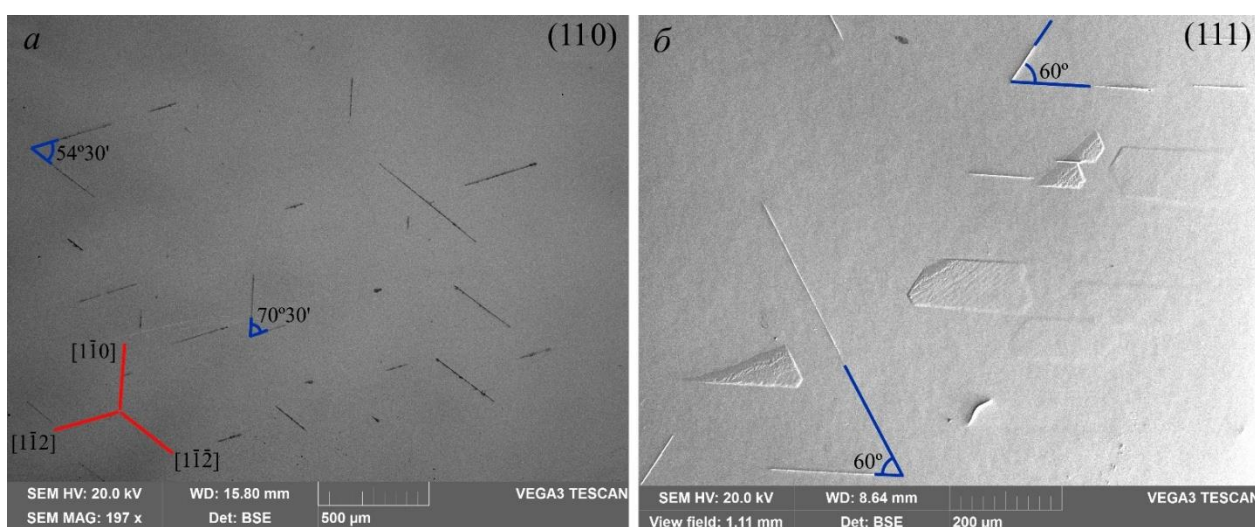


Рис. 3.7. Електронно-мікроскопічні зображення виділень на хіміко-механічно полірованих поверхнях зразків CdTe:Cr, вирощених із шихти з номінальним вмістом 2,5 ат.% Cr, що ілюструють їхню взаємну орієнтацію.

На рис. 3.7, а для поверхні з орієнтацією (110) кути близько $54^\circ 30'$ та $70^\circ 30'$ між голкоподібними дефектами (позначені синіми лініями) є кутами між напрямками $[1\bar{1}0]$ і $[1\bar{1}2]$ та між напрямком $[1\bar{1}0]$ і напрямками $[1\bar{1}2]$ або $[1\bar{1}\bar{2}]$ відповідно (показані червоними лініями). На рис. 3.7, б для поверхні з орієнтацією (111) кут 60° між голкоподібними дефектами (позначені синіми лініями) відповідає куту між будь-якими двома з трьох кристалографічних напрямків $[1\bar{1}0]$, $[10\bar{1}]$ і $[0\bar{1}1]$.

Наведені вище припущення щодо морфології та орієнтації виділень були надалі підтверджені результатами високороздільної просвічувальної електронної мікроскопії та електронної дифракції. Зокрема, для дослідження голкоподібного

дефекту методом сфокусованого іонного пучка було виготовлено зразок у вигляді тонкої ламелі, поверхня якої була майже паралельною до площини $(01\bar{1})$ кристалічної матриці CdTe і перпендикулярною до осі дефекту. Форма цього перерізу однозначно підтверджує пластинчасту форму дефекту (рис. 2.7).

Для визначення хімічного складу дефекту було виконано енергодисперсійний рентгеноспектральний аналіз виготовленої ламелі. На рис. 3.8, *a–г* представлено STEM-HAADF-зображення та карти розподілу характеристичного випромінювання Cd, Te і Cr в області, позначеній квадратом на рис. 3.8, *a*. Отримано такі значення вмісту елементів у виділенні: $43,9 \pm 1,8$ ат. % Cr, $52,4 \pm 0,7$ ат. % Te та $3,7 \pm 0,8$ ат. % Cd. З них можна зробити висновок, що аналізований дефект є телуридом хрому. Невеликий вміст Cd, зафіксований у його складі, найімовірніше зумовлений накладанням ЕДХПМ-сигналу від навколишньої CdTe-матриці.

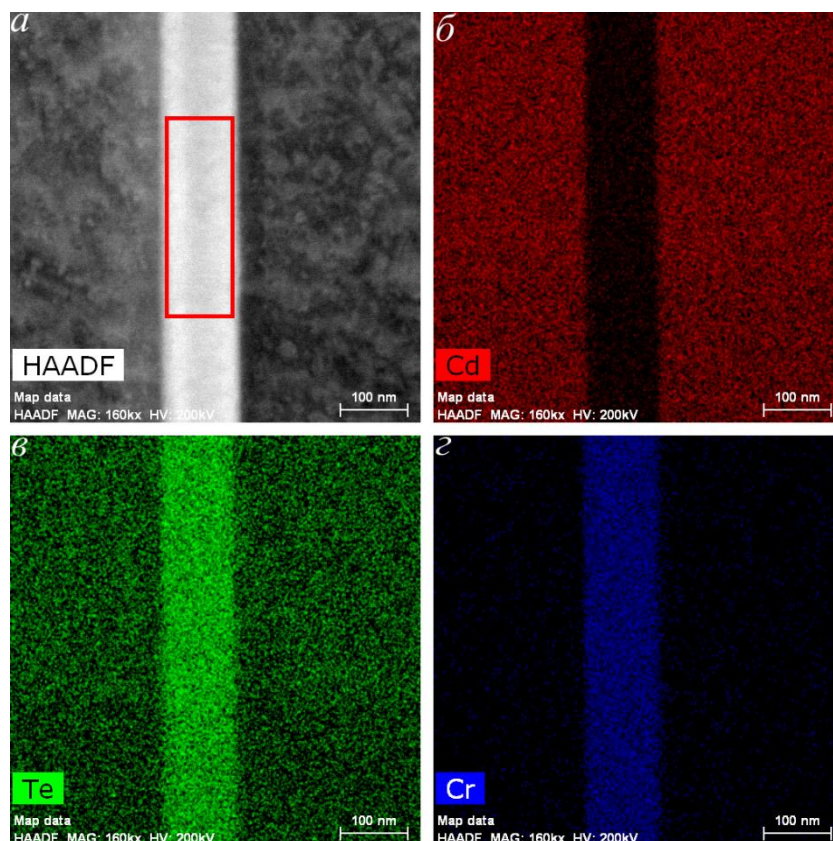


Рис. 3.8. STEM-HAADF-зображення (*a*) та карти розподілу Cd (*б*), Te (*в*) і Cr (*г*) у кристалі CdTe з номінальним вмістом Cr 5 ат.%. Зображення отримано при орієнтації електронного пучка вздовж напрямку $[011]$ матриці CdTe.

Співвідношення вмісту Cr і Te свідчить про те, що досліджуване виділення відповідає збагаченій хромом області фазової діаграми системи Cr–Te (рис. 2.1). У цій області існує декілька фаз зі структурою типу NiAs, проте за кімнатної температури стабільними вважаються лише дві з них – моноклінна Cr_3Te_4 та тригональна Cr_2Te_3 [92, 93].

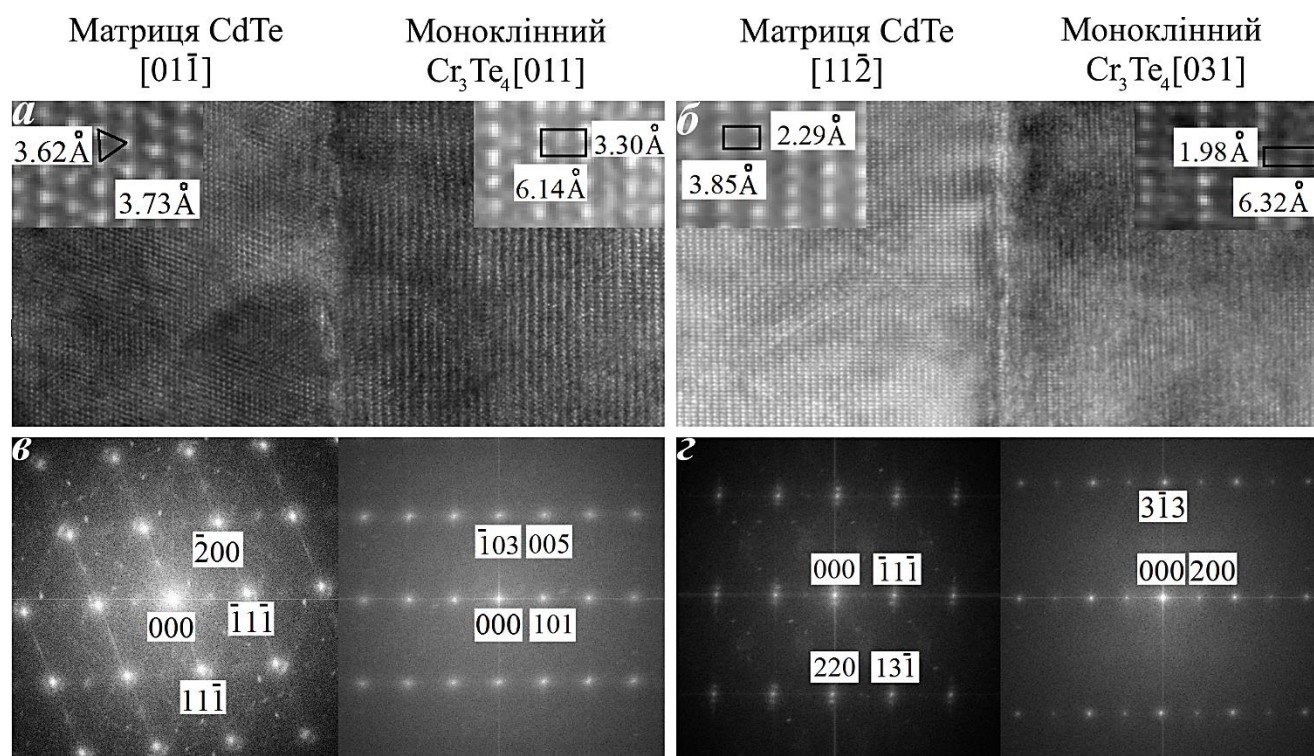


Рис. 3.9. Високороздільні трансмісійні електронно-мікроскопічні зображення границі розділу між матрицею CdTe та преципітатом Cr_3Te_4 (а, б) і відповідні їм Фур'є-образи (в, г). Зображення на рис. 3.9, б отримано після повороту зразка приблизно на 30° навколо осі, що лежить у площині інтерфейсу та перпендикулярна до напрямку [111].

Для надійної ідентифікації фази було проведено дослідження ламелі методом просвічувальної електронної мікроскопії. На рис. 3.9, а, б наведено високороздільні електронно-мікроскопічні зображення межі розділу між матрицею CdTe та виділенням вторинної фази, а на рис. 3.9, в, г – відповідні їм картини перетворення Фур'є. Зображення отримані з однієї й тієї самої ділянки зразка при орієнтації падаючого електронного пучка вздовж кристалографічних напрямків $[01\bar{1}]$ і $[1\bar{3}2]$

матриці CdTe, що підтверджується індексованими дифракційними рефlekсами для структури сфалериту [154]. Рефlekси від дефекту добре узгоджуються з розрахунковими положеннями дифракційних відбиттів моноклінної фази типу Cr_3S_4 [148]. Виміряні міжплощинні відстані для обох фаз також добре відповідають значенням, наведеним у літературі [148, 154]. Це дало підстави ідентифікувати досліджуване виділення як моноклінну фазу Cr_3Te_4 . Встановлено таке орієнтаційне співвідношення між цим дефектом та матрицею CdTe: $(110)_{\text{Cr}_3\text{Te}_4} // (111)_{\text{CdTe}}$ і $[011]_{\text{Cr}_3\text{Te}_4} // [01\bar{1}]_{\text{CdTe}}$.

Правильність визначеного орієнтаційного співвідношення між виділенням Cr_3Te_4 та матрицею CdTe підтверджується стереографічною проєкцією, наведеною на рис. 3.10. На ній видно, що полюси площини $(100)_{\text{Cr}_3\text{Te}_4}$ і площини $(111)_{\text{CdTe}}$, а також полюси напрямків $[011]_{\text{Cr}_3\text{Te}_4}$ і $[01\bar{1}]_{\text{CdTe}}$ розташовані практично в одних і тих самих положеннях.

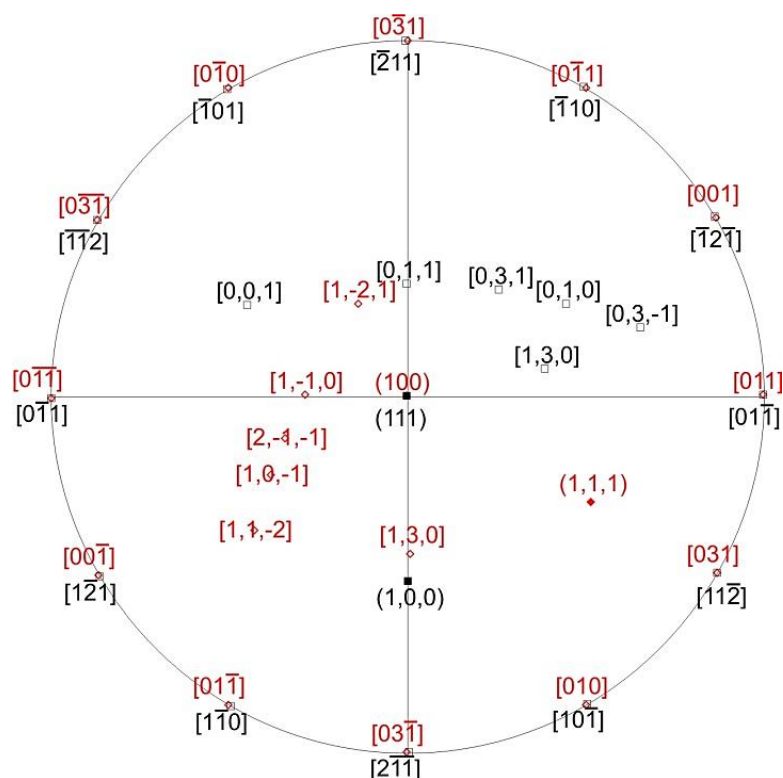


Рис. 3.10. Стереографічна проєкція матриці CdTe (чорні символи) та виділення Cr_3Te_4 (червоні символи), яка демонструє орієнтаційне співвідношення

$$(110)_{\text{Cr}_3\text{Te}_4} // (111)_{\text{CdTe}} \text{ і } [011]_{\text{Cr}_3\text{Te}_4} // [01\bar{1}]_{\text{CdTe}}.$$

Слід зазначити, що зображення на рис. 3.9, *а, б* демонструють чітку границю розділу між матрицею CdTe та домішковою фазою Cr_3Te_4 без ознак аморфного прошарку. Кристалічна впорядкованість зберігається по обидва боки інтерфейсу, що свідчить про епітаксійний характер формування пластинчастого виділення. Таке трактування узгоджується з картиною розподілу дислокацій на поверхні зразка з голкоподібними дефектами, показаною на рис. 3.5, *е*. На ній не спостерігається збільшення густини дислокацій поблизу дефектів, хоча вони, як правило, завершуються ямками травлення на одному або на обох кінцях. Проте з огляду на значну невідповідність параметрів ґраток обох фаз (близько 13,5 % для інтерфейсу, показаного на рис. 3.9, *б*) така межа, найімовірніше, має напівкогерентний характер, хоча роздільна здатність наведених ТЕМ-зображень є недостатньою для безпосередньої ідентифікації окремих дислокацій невідповідності.

Розглянемо можливий механізм формування частинок Cr_3Te_4 у кристалічній матриці CdTe, спричинений сильним легуванням хромом.

Кристали CdTe:Cr росли за механізмом “пара–рідина–тверде тіло” без утворення рідкої фази на фронті росту. Це означає, що виявлені частинки Cr_3Te_4 сформувалися в матриці CdTe внаслідок твердофазних перетворень. Хоча фазову діаграму потрійної системи Cd–Cr–Te наразі не побудовано, відомо, що розчинність хрому в CdTe зі зниженням температури зменшується [155] і, згідно з даними вторинної іонної мікроскопії, за кімнатної температури не перевищує 0,1 ат.%. Отже, під час охолодження кристалів після завершення їх росту надлишкові атоми Cr виділяються з пересиченої цим елементом матриці CdTe та преципітують внаслідок фазового розшарування кристалографічного типу [68].

Як було показано вище, преципітати епітаксійно формуються на площинах $\{111\}$ матриці CdTe у вигляді тонких пластинок, обмежених гранями типу $\{011\}$. Добре відомо, що кристали CdTe містять численні дефекти упаковки та двійники на площинах $\{111\}$, які формуються під час їх росту [156, 157]. Атоми хрому можуть сегрегувати в цих структурних дефектах за механізмом Судзукі [158] та утворювати хімічні зв’язки з атомами телуру, утворюючи кластери. Цьому сприяють їхня більша термодинамічна стабільність порівняно зі зв’язками Cd–Te [159], а також

вирощування кристалів в умовах надлишку телуру. На користь такого механізму свідчать результати нещодавньої роботи Бонефа (Bonef) та співавторів [160], які виявили формування збагачених хромом нанокластерів на дефектах упаковки площин $\{111\}$ в епітаксійних шарах (Cd,Cr)Te, вирощених методом молекулярно-променевої епітаксії.

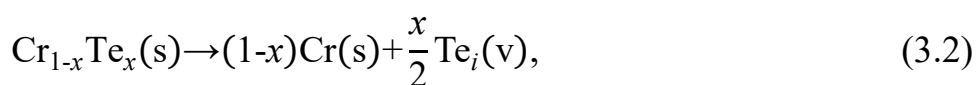
Подальше укрупнення кластерів та формування преципітатів відбуваються переважно вздовж поверхонь із більшою міжфазною енергією або в напрямках, що забезпечують ефективніше зниження пружної енергії, зумовленої невідповідністю параметрів ґраток преципітату та матриці. Повільна швидкість післяростового охолодження кристалів, яка, згідно з розрахунками температурного поля печі, становила лише близько $0,03\text{ }^{\circ}\text{C/хв}$, створює сприятливі умови для розростання преципітатів завдяки тривалому часу дифузії домішкових атомів за високих температур.

Час t , необхідний для дифузії атомів Cr на відстань $0,5\text{ мм}$ (що відповідає характерній відстані між преципітатами), було оцінено за співвідношенням для середньоквадратичного зміщення атомів при тривимірній дифузії:

$$l = \sqrt{6Dt}, \quad (3.1)$$

де D – коефіцієнт дифузії хрому у CdTe. Оскільки його значення є невідомим, для оцінки було використано температурну залежність коефіцієнта дифузії цього елемента у спорідненій сполуці ZnSe, подану у роботі [161]. Розрахунок показав, що за температури $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ необхідний час дифузії становить близько 190 год., тоді як за $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ він перевищує 10^6 год., тобто є практично недосяжним. Хоча проведена оцінка має наближений характер, вона наочно демонструє вирішальну роль повільного післяростового охолодження кристалів у процесі формування преципітатів у перенасиченому хромом CdTe. Слід також зазначити, що ріст Cr_3Te_4 супроводжується дифузійним перерозподілом компонентів: із області їх росту відводяться атоми Cd, тоді як атоми Te, навпаки, повинні дифундувати до цих областей для забезпечення потрібного ступеня стехіометрії сполуки.

Наявність у кристалах CdTe, вирощених методом фізичного транспорту через парову фазу, преципітатів Cr₃Te₄ суперечить наявним термодинамічним даним про малу інтенсивність випаровування та низький парціальний тиск хромовмісних компонентів у паровій фазі за температур, використаних під час вирощування кристалів. Зокрема, під час дослідження сублімації сплавів Cr–Te різного складу методом ефузії Кнудсена у складі пари над ними були зареєстровані лише мономери Te і димери Te₂, а хромовмісних компонентів не виявлено [162, 163]. На цій підставі було запропоновано, що сублімація відбувається згідно з реакцією:



де $i = 1, 2$.

Водночас очевидно, що преципітація сполук хрому під час післяростового охолодження можлива лише за умови, що його концентрація у вирощених кристалах істотно перевищує межу розчинності в ґратці CdTe за кімнатної температури, яка, за даними ВІМС-досліджень, становить близько 0,1 ат.%. Оскільки за температури росту 980 °C парціальний тиск парів чистого хрому є надзвичайно низьким [164], можна припустити, що хром під час сублімації шихти переноситься у вигляді телуридів хрому. У будь-якому разі механізм транспорту хрому в паровій фазі для системи CdTe–CrTe, так само, як і в інших сполуках A^{II}B^{VI}, досі залишається нез'ясованим [165].

3.2. Структура, морфологія поверхні та фазовий склад зразків CdTe, імплантованих іонами Cr⁺.

3.2.1. Дослідження еволюції морфології поверхні зразків CdTe внаслідок імплантації іонами Cr⁺.

На рис. 3.11 показано еволюцію морфології поверхні кристалів CdTe з орієнтацією {110} зі збільшенням флюенсу іонів Cr⁺ [117, 138, 140, 141]. Після хіміко-

механічного полірування поверхня вихідних зразків за малого збільшення виглядає гладкою та дзеркальною (рис. 3.11, *a*). Проте на електронно-мікроскопічних зображеннях,

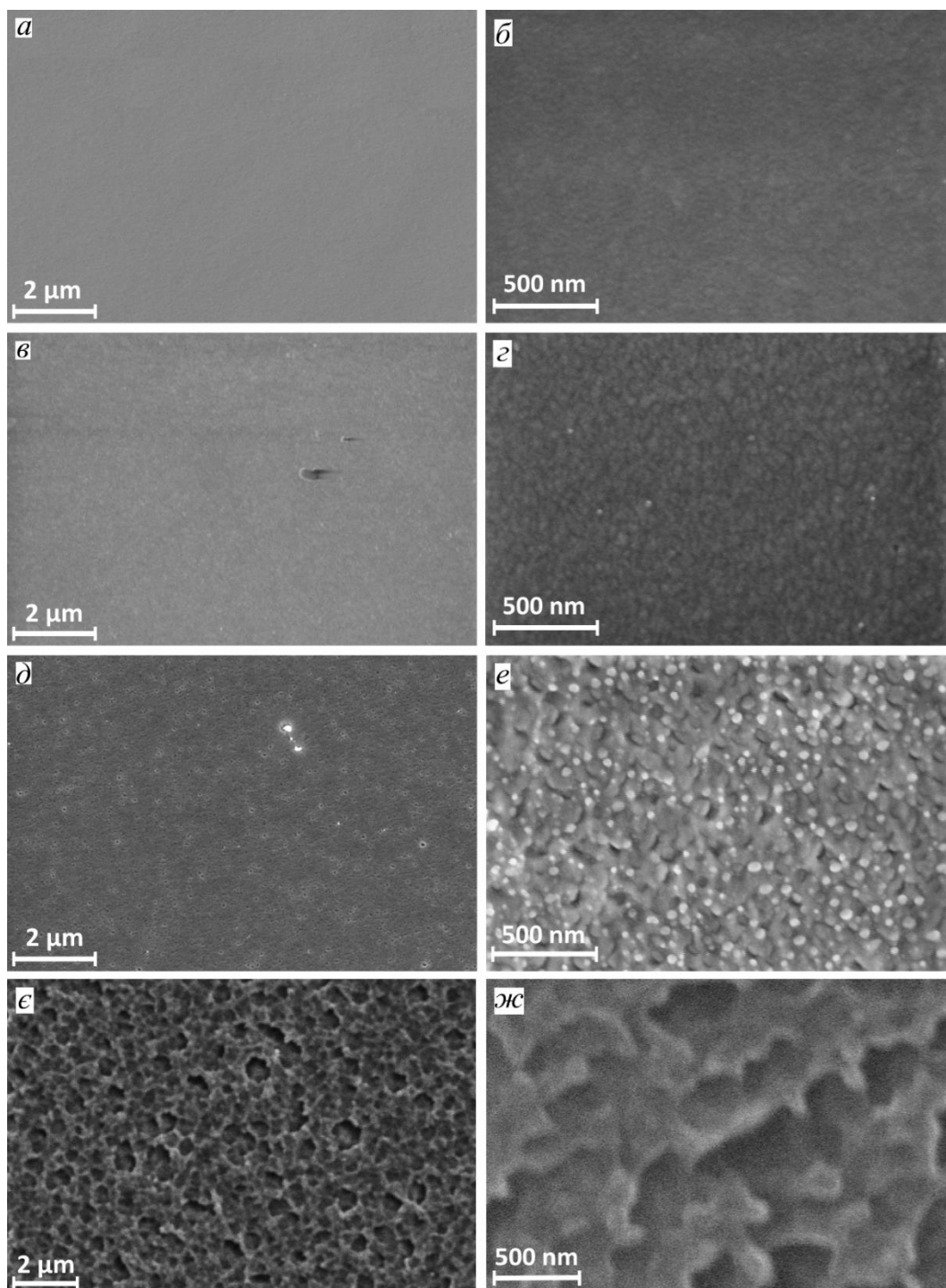


Рис. 3.11. Електронно-мікроскопічні зображення поверхні кристалів CdTe з орієнтацією $\{110\}$ після хіміко-механічного полірування, отримані за малого (лівий стовпець) і великого (правий стовпець) збільшення: вихідний зразок (*a*, *б*) та зразки

після імплантації іонами Cr^+ з енергією 500 кеВ флюенсами 10^{16} см^{-2} (в, з), 10^{17} см^{-2} (д, е) і $5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ (ж, з) [117].

отриманих за високого збільшення, можна розрізнити слабо виражений хвилястий рельєф із дрібними неоднорідностями, які рівномірно вкривають усю поверхню зразків (рис. 3.11, б). При цьому не спостерігалось великомасштабного текстуровання чи формування розвиненого рельєфу поверхні, а також механічних пошкоджень, спричинених обробкою (подряпин, каверн тощо), що свідчить про високу якість полірування.

Поверхня кристалів, імплантованих флюенсом 10^{16} см^{-2} , при розгляді в мікрометровому масштабі виглядає достатньо гладкою та плоскою (рис. 3.11, в), однак на зображеннях, отриманих за вищого збільшення, на ній спостерігається дрібномасштабний рельєф із більш вираженим контрастом і топографічною неоднорідністю порівняно з вихідними зразками (рис. 3.11, з). Хоча такі зміни свідчать про початок структурування поверхні під дією опромінення, для найменшого використаного флюенсу не спостерігається ознак істотного порушення кристалічності приповерхневого шару.

Зі збільшенням флюенсу до 10^{17} см^{-2} спостерігається виразна модифікація поверхні зразків, однак без ознак ерозійного руйнування або відшаровування поверхневого шару. Поверхня набуває складчастого рельєфу з численними дрібними заглибленнями, що надає їй характерного вигляду, подібного до апельсинової кірки (рис. 3.11, д), типового для іонно-імплантованих напівпровідників. За вищого збільшення (рис. 3.11, е) поверхня набуває добре вираженої зернистої структури з округлими підвищеннями рельєфу латеральними розмірами 40–70 нм. Ці структурні елементи рівномірно розподілені по поверхні зразка, що свідчить про однорідний вплив іонного опромінення. Високий контраст СЕМ-зображення, на якому численні світлі ділянки відповідають локальним виступам рельєфу, свідчить про зростання шорсткості поверхні та розвиток її текстури. Водночас великих западин не спостерігається, що свідчить про відносно слабке розпилення поверхні.

Навпаки, поверхня зразків, імплантованих з найбільшим флюенсом, зазнає значної ерозії та характеризується високою неоднорідністю. Вона густо вкрита великими кратероподібними утвореннями неправильної форми, що надає їй грубого, губчастого рельєфу (рис. 3.11, є). Детальніше зображення (рис. 3.11, ж) виявляє добре виражені гребені, розділені глибокими западинами з гострими краями. Характерні латеральні розміри морфологічних структур, сформованих унаслідок опромінення, становлять сотні нанометрів. Така морфологія поверхні свідчить про інтенсивне розпилення матеріалу під дією потоку іонів, що узгоджується з результатами попередніх досліджень цих зразків [114], а також вказує на накопичення значних радіаційних пошкоджень.

На рис. 3.12 наведено тривимірні АСМ-зображення, які більш наочно демонструють еволюцію рельєфу поверхні та її топографії зі збільшенням флюенсу іонів Cr^+ [117, 140]. Для кількісної характеристики морфології поверхні вихідних та імплантованих зразків за даними атомно-силової мікроскопії також було визначено параметри її шорсткості.

Поверхня вихідного зразка характеризується плавним рельєфом із нанорозмірними нерівностями. Кожне підвищення такого рельєфу сформоване щільно розташованими конусоподібними виступами з характерною шириною основи близько 20–40 нм. Середньоквадратична шорсткість поверхні S_q становить 1,54 нм, що свідчить про високу гладкість поверхні після хіміко-механічного полірування.

Внаслідок імплантації іонами Cr^+ поверхня зазнає поступового укрупнення елементів рельєфу та зростання шорсткості. З підвищенням флюенсу збільшуються латеральні розміри й висота нерівностей поверхні, водночас їхня форма стає більш згладженою. Поверхні зразків, опромінених флюенсами 10^{16} см^{-2} (рис. 3.12, в, з) і 10^{17} см^{-2} (рис. 3.12, д, е) мають подібну морфологію, сформовану переважно округлими виступами та горбиками з латеральними розмірами 100–150 нм. Середньоквадратична шорсткість при цьому зростає до значень 3,44 і 4,94 нм відповідно, що свідчить про більш виражене структурування поверхні під дією іонного опромінення за флюенсу 10^{17} см^{-2} .

За максимального флюенсу $5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ морфологія поверхні зазнає суттєвої трансформації (рис. 3.12, *ж, з*). На ній формуються куполоподібні утворення із плавним профілем, розділені глибокими западинами. Латеральні розміри цих структур перевищують 200 нм. Середньоквадратична шорсткість поверхні при цьому

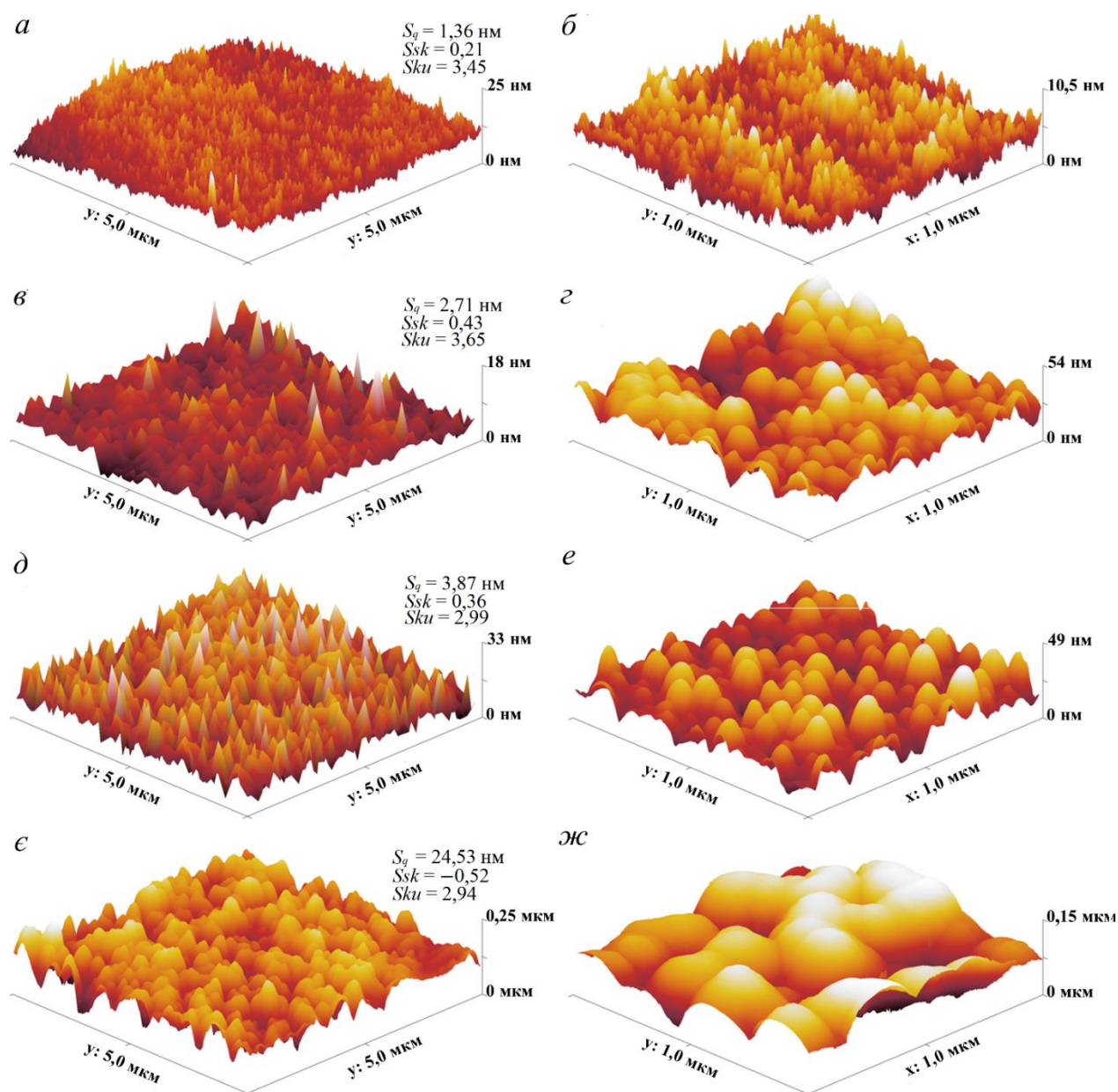


Рис. 3.12. Тривимірні АСМ-зображення поверхні кристалів CdTe з орієнтацією $\{110\}$, отримані на ділянках розміром $5 \times 5 \text{ мкм}^2$ (лівий стовпець) і $1 \times 1 \text{ мкм}^2$ (правий стовпець): після хіміко-механічного полірування (*а, б*) та після імплантації іонами Cr^+ з енергією 500 кеВ флюенсами 10^{16} см^{-2} (*в, з*), 10^{17} см^{-2} (*д, е*) і $5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ (*е, ж*) [117]. Значення параметрів шорсткості розраховані для ділянок розміром $5 \times 5 \text{ мкм}^2$.

різко зростає до $S_q=27,98$ нм. Така топографія добре узгоджується з результатами СЕМ-досліджень і свідчить про значну ерозію поверхні внаслідок інтенсивного розпилення матеріалу під час тривалого іонного бомбардування.

Описану еволюцію морфології поверхні також підтверджує аналіз коефіцієнта асиметрії розподілу висот рельєфу (Ssk). Для вихідних зразків і зразків, імплантованих за менших флюенсів, значення Ssk є додатними, що вказує на переважання виступів у рельєфі поверхні. Натомість після імплантації максимальним флюенсом цей коефіцієнт набуває від'ємного значення, що свідчить про домінування западин і узгоджується з інтенсивним розпиленням поверхні, спричиненим іонним опроміненням.

3.2.2. Дослідження зміни структури поверхневого шару CdTe під дією імплантації іонів Cr^+ .

Для оцінки кристалічної якості приповерхневих шарів зразків та ідентифікації їхнього фазового складу було застосовано метод дифракції швидких електронів на відбиття [117, 142]. Відповідні дифракційні картини наведено на рис. 3.13.

Дифузна дифракційна картина з двома широкими, ледь помітними кільцеподібними смугами (рис. 3.13, *а*) свідчить про високий ступінь структурного розупорядкування приповерхневого шару вихідних зразків. Наявність таких дифузних кілець на електронограмах відображає існування лише близького порядку розташування атомів, що вказує на майже аморфний стан поверхні. Варто зазначити, що в попередніх дослідженнях свіжих сколів цих кристалів CdTe:Cr було отримано картини RHEED-відбиття, що склалися з дифракційних плям і дуг, сформованих кристалічними площинами структури сфалериту та впорядкованих у зонах Лауе [166].

Дифракційні картини зразків, імплантованих флюенсами 10^{16} cm^{-2} (рис. 3.13, *б*) і 10^{17} cm^{-2} (рис. 3.13, *в*), містять дифракційні рефлекси витягнутої форми. Вони не утворюють зон Лауе, що свідчить про їх формування не внаслідок відбиття електронів від поверхні, а в результаті проходження електронного пучка крізь виступи рельєфу, сформованого під дією іонного бомбардування [167, 168]. Дифракційні картини на

рис. 3.13, б і в відповідають картині об'ємного CdTe зі структурою типу цинкової обманки за орієнтації первинного електронного пучка вздовж кристалографічного напрямку $[1\bar{1}0]$. Згідно з результатами роботи [169], V-подібна (шевронна) форма дифракційних рефлексів, добре помітна на рис. 3.13, б, свідчить про фасетування тривимірних елементів рельєфу, сформованих унаслідок іонної імплантації.

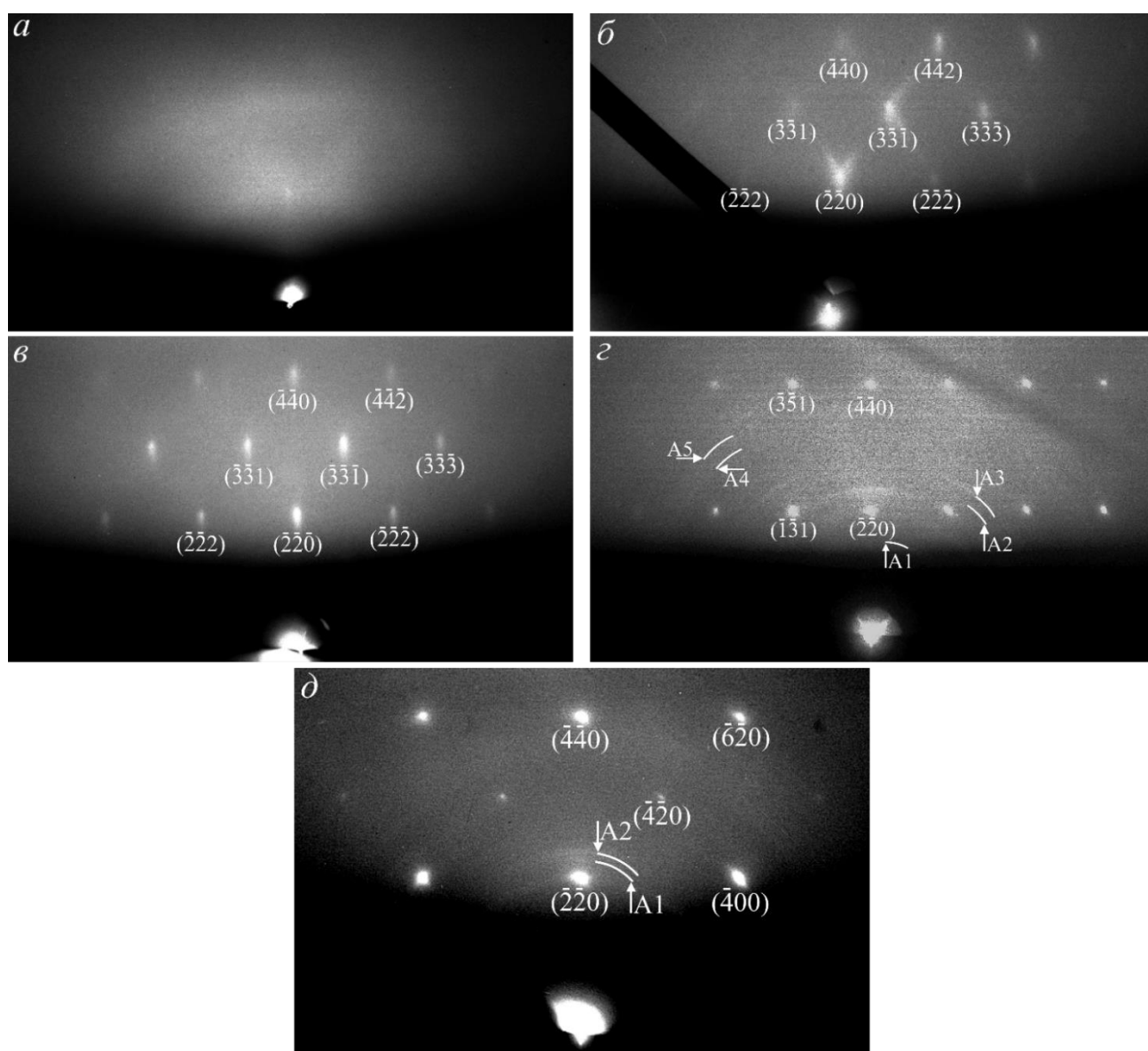


Рис. 3.13. RHEED-картини поверхні кристалів CdTe з орієнтацією $\{110\}$ після хіміко-механічного полірування: вихідний зразок (а) і зразки після імплантації іонами Cr^+ з енергією 500 кеВ флюенсами 10^{16} см^{-2} (б), 10^{17} см^{-2} (в) і $5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ (г, д) [4]. Проіндексовані точкові рефлекси відповідають структурі CdTe типу сфалериту.

Дифракційну картину зразка, імплантованого з максимальним флюенсом, показано на рис. 3.13, *г*. Її було отримано за орієнтації первинного електронного пучка вздовж кристалографічного напрямку $[311]$ структури CdTe типу сфалериту. Дифракційні рефлекси стають інтенсивнішими та набувають більш округлої форми, що свідчить про укрупнення елементів рельєфу, сформованих унаслідок імплантації, та, відповідно, про збільшення області когерентного розсіяння електронного пучка зі зростанням флюенсу до $5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ [166, 169].

Окрім дифракційних рефлексів від площин CdTe, на рис. 3.13, *г* спостерігаються слабкі дуги дифузного розсіяння, що вказують на наявність на поверхні зразка областей із порушеною кристалічною структурою. Для детального аналізу було використано лише ті дуги, які не перекривалися дифракційними рефлексами. Його виконано за методикою, описаною в роботі [166], а результати наведено в табл. 3.1. Встановлено, що майже всі дифузні дуги відповідають кристалографічним площинам CdTe. Виняток становлять лише дуже слабкі дуги A_1 і A_2 , для яких розраховані міжплощинні відстані найкраще узгоджуються зі значеннями для моноклінної фази Cr_3Te_4 або гексагональної фази Cr_2Te_3 .

RHEED-картина іншого зразка, імплантованого іонами Cr^+ флюенсом $5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ (рис. 3.13, *д*), має аналогічний характер. На ній спостерігаються точкові дифракційні рефлекси з чотирикратною симетрією, що походять від ґратки CdTe зі структурою цинкової обманки. Над рефлексом (220) помітні дві слабкі, близько розташовані дуги дифузного розсіяння. Для дуги A_2 розраховане значення міжплощинної відстані $d = 1,950 \text{ Å}$ добре узгоджується зі значенням $d = 1,954 \text{ Å}$ для площини (311) CdTe [148]. Для дуги A_1 отримано значення $d = 2,013 \text{ Å}$, яке дещо перевищує міжплощинну відстань ($d = 1,975 \text{ Å}$) для площини $(\bar{3}13)$ моноклінної фази Cr_3Te_4 [170]. Проте лише на підставі цих результатів неможливо стверджувати про наявність телуридів хрому в найбільш сильно імплантованих зразках.

Таблиця 3.1. Результати ідентифікації дифракційних дуг на рис. 3.13, з [117].

Позначення	Значення відстані d , Å	Фаза	Табличне значення відстані d , Å	Площин $a(hkl)$	Посилання
A1	2,989	Cr_3Te_4	2,988	$(\bar{1}12)$	[171]
			2,993	(111)	[170]
		Cr_2Te_3	2,963	$(\bar{1}\bar{1}2)$	[172]
			2,969	$(\bar{1}\bar{1}2)$	[173]
A2	1,736	Cr_3Te_4	1,744	$(\bar{7}11)$	[170]
			1,733	$(\bar{1}\bar{1}6)$	[173]
A3	1,632	CdTe	1,619	(400)	[148]
A4	1,246	CdTe	1,247	(511)	[148]
A5	1,176	CdTe	1,146	(440)	[148]

Для дослідження ступеня аморфізації тонкого приповерхневого шару вихідних зразків було проведено додатковий *in situ* експеримент з використанням методу дифракції повільних електронів [4, 27]. Дифракційні картини одного з хіміко-механічно відполірованих зразків, отримані за кімнатної температури та після поетапного нагрівання до 300 °C з кроком 100 °C у динамічному вакуумі, наведено на рис. 3.14, а–г. Велика світла пляма, присутня на всіх LEED-картинах, зумовлена вторинними електронами.

Для вихідного зразка (рис. 3.14, а) і після його нагрівання до 100 °C (рис. 3.14, б) дифракційні рефлекси відсутні, що свідчить про відсутність далекого кристалічного порядку в досліджуваному шарі. Після нагрівання до 200 °C (рис. 3.14, в) з'являється дифракційна картина, що складається з відносно слабких і розмитих рефлексів, які вказують на формування локальних областей кристалічного впорядкування. Подальше підвищення температури до 300 °C (рис. 3.14, г) супроводжується істотним зростанням інтенсивності та чіткості дифракційних рефлексів. Вони утворюють картину, характерну для оберненої ґратки монокристалічної поверхні CdTe з орієнтацією (110) [174].

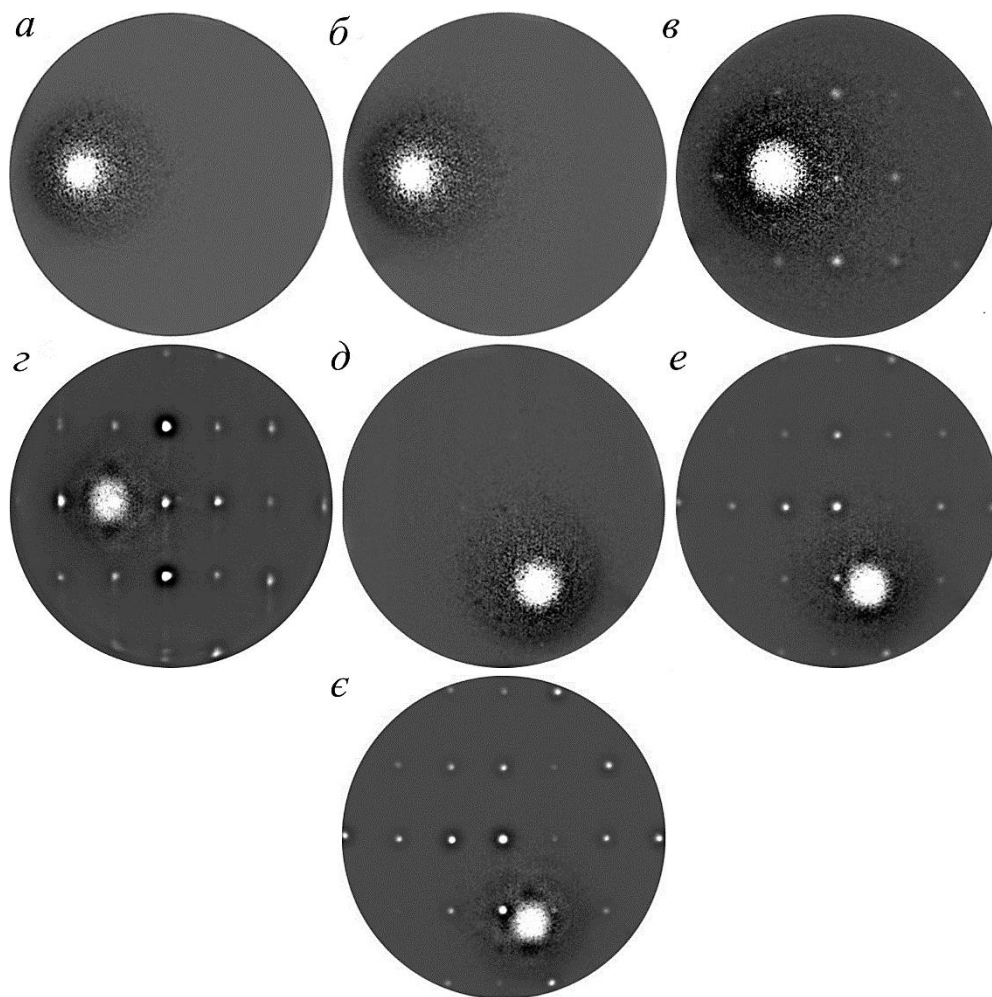


Рис. 3.14. LEED-картини, зареєстровані за енергії електронів 30 еВ з однієї й тієї самої ділянки поверхні хіміко-механічно відполірованого зразка CdTe з орієнтацією $\{110\}$: до нагрівання (*a*), після нагрівання до 100 °C (*б*), 200 °C (*в*) і 300 °C (*г*) [117].

LEED-картини іншого зразка, зареєстровані за енергії електронів 40 еВ з різних ділянок поверхні після нагрівання до 265 °C (*д–е*).

Як показано в роботі [175], відпал у вакуумі за температури 300 °C протягом лише 5 хвилин призводить до появи чіткої LEED-картини як для аморфізованої поверхні (111)Cd, так і для поверхні (111)Te, що свідчить про структурне впорядкування поверхні під дією нагрівання. Проте в нашому випадку помітні зміни морфології поверхні та осадження речовини на вікнах вакуумної камери за вищих температур нагрівання дають підстави вважати, що спостережуване впорядкування зумовлене насамперед сублімацією пошкодженого внаслідок хіміко-механічного полірування приповерхневого шару, а не його термічною рекристалізацією. Таке

припущення узгоджується з результатами RHEED-досліджень, наведеними в роботах [176, 177], які показали, що термічна десорбція збагаченого телуrom приповерхневого шару з поверхні CdTe з орієнтацією (110) та поверхні (111)Te кристалів $\text{Cd}_{0,95}\text{Mn}_{0,05}\text{Te}$, відполірованих у бром-метанольному розчині, розпочинається приблизно за температури 250 °C.

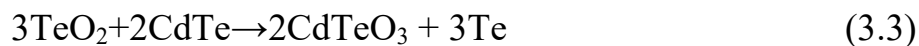
Слід зазначити, що температура переходу поверхні з аморфного в кристалічний стан істотно варіює не лише між різними зразками, а й між окремими ділянками поверхні одного й того самого зразка. Це ілюструють LEED-картини, наведені на рис. 3.14, *д–є*, отримані після нагрівання зразка до 265 °C. На рис. 3.14, *д* на тлі дифузного розсіяння ледь помітні лише окремі дифракційні рефлекси, що свідчить про домінування розсіяння первинного електронного пучка неупорядкованим приповерхневим шаром. На рис. 3.14, *е* чітко спостерігаються дифракційні рефлекси, які формують регулярну картину, вказуючи на відновлення далекого кристалічного порядку поверхні. Найвищий ступінь кристалічної впорядкованості характерний для ділянки поверхні, показаної на рис. 3.14, *є*, де спостерігається чітка дифракційна картина з найінтенсивнішими рефлексами, високою симетрією та мінімальним рівнем дифузного розсіяння.

Отже, після нагрівання до 265 °C поверхня дослідженого зразка залишається неоднорідною за ступенем кристалічної впорядкованості. Найімовірніше, це зумовлено неоднаковою товщиною пошкодженого приповерхневого шару, сформованого внаслідок хіміко-механічного полірування.

Результати, наведені в цьому та попередньому пунктах, свідчать, що зі збільшенням флюенсу відбуваються суттєві зміни морфології та ступеня кристалічної впорядкованості імплантованих зразків.

Результати електронно-дифракційних досліджень і раманівської спектроскопії, проаналізовані в наступному розділі, однозначно свідчать, що хіміко-механічне полірування сколів CdTe у розчині бром у суміші етиленгліколю та диметилформаміду призводить до погіршення кристалічної впорядкованості та зміни хімічного складу поверхні внаслідок формування тонкого, сильно розупорядкованого приповерхневого шару, збагаченого телуrom та його оксидами.

Розчини елементарного бром у в органічних та неорганічних розчинниках, зокрема в диметилформаміді, широко застосовуються для травлення поверхні CdTe та споріднених твердих розчинів $Zn_xCd_{1-x}Te$ і $Hg_xCd_{1-x}Te$ завдяки високій швидкості розчинення матеріалу та здатності забезпечувати високу якість полірування [122]. Водночас, як показано в роботах [178, 179], після такої обробки поверхня, як правило, збагачується елементарним телуrom і TeO_2 . Це пов'язано з переважною взаємодією бром у з атомами кадмію, осадженням збагачених телуrom продуктів на поверхні CdTe, відновленням телуру в розчиннику та його подальшим частковим окисленням під час контакту з атмосферою. Крім того, внаслідок реакції, запропонованої Рігером і Кваасом (Rhigher і Kvaas) [180], можливе утворення сполуки $CdTeO_3$:



Відповідно до фазової діаграми, розрахованої в роботі [180], за рівноважних умов можливе одночасне співіснування фаз $CdTeO_3$, TeO_2 та елементарного телуру.

Навантаження, що прикладалося до зразків під час полірування, було надто малим (2–4 кПа), щоб спричинити спостережувану аморфізацію. Водночас хімічне послаблення міжатомних зв'язків у верхніх атомних шарах зменшує їхню когезійну міцність, унаслідок чого дотичні напруження, що виникають під час ковзання зразка по полірувальній тканині в присутності травильного розчину, разом із накопиченням дефектів за багаторазового циклічного деформування, можуть спричиняти сильне розупорядкування найтоншого приповерхневого шару.

Відсутність ознак кристалічної впорядкованості на RHEED-картині неімплантованого зразка (рис. 3.13, *a*) дає змогу оцінити мінімальну товщину сформованого під час обробки розупорядкованого приповерхневого шару зі зміненним хімічним складом. Для цього розраховували проєкцію глибини проникнення електронів на нормаль до поверхні $d_{\perp}$ за кута ковзного падіння $\Theta = 1^\circ$:

$$d_{\perp} = \lambda_{el} \cdot \sin \Theta, \quad (3.4)$$

де λ_{el} – довжина вільного пробігу первинних електронів між актами пружного розсіювання в зразку, що визначається за співвідношенням:

$$\lambda_{el} = \frac{1}{n_{at}\sigma_{el}}, \quad (3.5)$$

де n_{at} – атомна концентрація центрів розсіювання в матеріалі; а σ_{el} – повний переріз пружного розсіювання електронів на атомах.

Атомна концентрація центрів розсіювання визначається як $n_{at} = 2n$, оскільки одна формульна одиниця CdTe містить два атоми. Концентрація формульних одиниць CdTe обчислюється за співвідношенням:

$$n = \frac{\rho N_A}{M}, \quad (3.6)$$

де $\rho = 5,855 \text{ г/см}^3$ – густина CdTe; $N_A \approx 6,022 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$ – стала Авогадро; $M = 240,014 \text{ г/моль}$ – молярна маса CdTe. Значення σ_{el} для стехіометричного CdTe визначали як середнє арифметичне повних перерізів пружного розсіювання електронів з енергією 50 кеВ на атомах Cd і Te, які згідно з [181] становлять $2,197 \cdot 10^{-17} \text{ см}^2$ та $2,654 \cdot 10^{-17} \text{ см}^2$ відповідно.

Розрахунки за рівняннями (3.5) і (3.6) дають значення $\lambda_{el} \approx 14,03 \text{ нм}$. Для порівняння, довжина вільного пробігу між актами пружного розсіювання для електронів з енергією 300 кеВ у CdTe, визначена методом позаосьової електронної голографії, становить $52 \pm 7 \text{ нм}$ [182]. Підставивши отримане значення λ_{el} у рівняння (3.4), одержуємо $d_{\perp} \approx 0,24 \text{ нм}$.

Слід зазначити, що наведені вище розрахунки виконано для ідеально гладкої атомарної поверхні. Насправді ж навіть вихідні зразки характеризуються хоча й невеликою, але скінченною шорсткістю, тому реальне значення $d_{\perp}$ має бути більшим. На користь цього свідчить спектр комбінаційного розсіювання світла вихідного зразка, наведений у розділі 4, який вказує на домінуючий внесок сильно розупорядкованого приповерхневого шару, товщина якого значно перевищує розраховане значення $d_{\perp}$.

Згідно з літературними даними, товщина аморфного поверхневого шару, збагаченого телуrom і сформованого під час травлення CdTe у бром-метанольних

розчинах, залежно від концентрації бромов становить від 0,5 до 5 нм [122]. Для його видалення під час технологічної обробки матеріалу зазвичай застосовують додаткове травлення різними хімічними реагентами [122, 183]. Іншим ефективним способом є іонне розпилення поверхні. З цією метою зазвичай використовують іони Ar^+ з енергією 1–2 кеВ і флюенсом порядку 10^{16} [175, 184, 185].

У наших експериментах видалення приповерхневого шару зумовлене саморозпиленням, спричиненим інтенсивним бомбардуванням зразків іонами Cr^+ . Згідно з розрахунками, виконаними в межах формалізму Шульца-Вітмаака і з огляду на експериментальні ВІМС-профілі, наведені в роботі [114], за флюенсу 10^{16} внесок цього процесу є незначним. Водночас підвищення ступеня кристалічної впорядкованості поверхні, виявлене методом RHEED, разом зі збільшенням її шорсткості свідчить про те, що розпилення верхніх атомних шарів розпочинається вже за такого флюенсу. Цей висновок узгоджується зі змінами у спектрі раманівського розсіяння відповідного зразка, аналіз якого буде наведено у наступному розділі.

Результати RHEED-досліджень свідчать, що імплантація поверхні CdTe іонами Cr^+ з флюенсами 10^{16} і 10^{17} см^{-2} не призводить до радіаційного розупорядкування верхнього шару зразків. Подібний характер накопичення радіаційних дефектів у CdTe під час імплантації іонів Mn^+ і P^+ з енергіями 50–200 кеВ спостерігався у роботах [186, 187] за допомогою методів трансмісійної електронної мікроскопії та зворотного резерфордівського розсіяння. При цьому було встановлено, що товщина приповерхневої області, збідненої на радіаційні дефекти, становить від 30 до 80 нм залежно від флюенсу ($5 \cdot 10^{13}$ – $7 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$). Слабке пошкодження поверхневого шару свідчить, що радіаційні дефекти, утворені внаслідок гальмування іонів, переважно анігілюють на поверхні, яка виконує роль ефективного стоку для вакансій і міжвузлових атомів. Водночас, як показано в роботі [114], область максимального радіаційного розупорядкування у наших зразках простягається на глибину, що перевищує проєктований пробіг імпантованих іонів $R_p=335,4$.

Для найвищого використаного флюенсу було передбачено встановлення режиму рівноважного розпилення, за якого видаляється приповерхневий шар товщиною до кількох сотень нанометрів, а максимум профілю концентрації Cr зміщується до

поверхні зразка [114]. Це добре узгоджується з результатами морфологічних, структурних і мікроскопічних досліджень, представлених у цій роботі. Зокрема, унаслідок іонного розпилення видаляється приповерхневий шар, модифікований під час хіміко-механічного полірування. Такий процес супроводжується істотним укрупненням елементів поверхневого рельєфу та різким зростанням його шорсткості.

Механізми еволюції рельєфу поверхні напівпровідникових сполук під дією іонного бомбардування на сьогодні ще остаточно не з'ясовані, хоча для пояснення процесів її структурування запропоновано низку теоретичних моделей [188]. Процеси іонного розпилення поверхні CdTe також досліджувалися в низці робіт. Подібно до представлених тут результатів, під час опромінення хіміко-механічно полірованих пластин CdZnTe з орієнтацією (110) іонами Ar^+ з енергією 1 кеВ за нормального падіння пучка і флюенсів від $8 \cdot 10^{17}$ до $3 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-2}$ спостерігали укрупнення поверхневого рельєфу та формування глибоких ерозійних западин унаслідок процесів, спричинених іонним опроміненням [189].

Інша модель іонного розпилення [190] ґрунтується на тому, що включення телуру на поверхні CdTe мають менший коефіцієнт розпилення, ніж навколишня матриця. Унаслідок цього відбувається переважне розпилення матриці, що призводить до формування кратероподібних заглиблень. На користь можливості реалізації такого механізму свідчить виявлення протрузій вторинних фаз на поверхні найсильніше імплантованих зразків методом трансмісійної електронної мікроскопії.

Окрім того, RHEED-картини зразків, імплантованих іонами Cr^+ з флюенсом $5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ (рис. 3.5, z , d), свідчать про появу областей із кристалічним розупорядкуванням. Їх виникнення зумовлене інтенсивним іонним розпиленням, унаслідок якого поверхня поступово наближається до області максимального накопичення радіаційних дефектів, що й проявляється у вигляді дифузних дуг на електронограмах. Водночас навіть за такого високого флюенсу імплантації повної аморфізації поверхні не спостерігається.

3.2.3. Дослідження змін фазового складу поверхневого шару CdTe під дією імплантації іонів Cr⁺.

Імплантація високими флюенсами іонів Cr⁺ супроводжується також істотними змінами фазового складу приповерхневої області зразків [117, 139, 142].

Для перевірки наявності фаз телуридів хрому в приповерхневому шарі матеріалу, імплантованого 500 кеВ іонами Cr⁺ з флюенсами 10^{17} і $5 \cdot 10^{17}$ см⁻², із відповідних ділянок з використанням сфокусованого іонного пучка було вирізано ламелі. Їх досліджено методом HAADF-STEM у поєднанні з ЕДРС-картуванням. Типові результати досліджень наведено на рис. 3.15.

Для зразка, імплантованого з флюенсом 10^{17} іонів Cr⁺, безпосередньо під захисним платиновим напиленням (рис. 3.15, а), спостерігається суцільний контрастний поверхневий шар. З урахуванням результатів електронно-дифракційних досліджень, описаних у попередньому пункті, та даних раманівської спектроскопії, представлених у наступному розділі, його можна пов'язати із аморфізованим шаром, сформованим під час хіміко-механічного полірування, який не був повністю видалений внаслідок іонного розпилення. На поверхні зразка, імплантованого флюенсом $5 \cdot 10^{17}$ см⁻² (рис. 3.15, б), виділяються куполоподібні полікристалічні протрузії розміром до 150 нм, що, як і залишковий шар у зразку, імплантованому меншим флюенсом, збагачені Cr, Te і O та збіднені Cd (рис. 3.15, д).

Куполоподібні поверхневі утворення мають складну природу. Їхній хімічний склад свідчить про формування у розупорядкованому приповерхневому шарі змішаних Cr–Te–O областей. Найімовірніше, ці протрузії утворюються внаслідок поєднання радіаційно-стимульованого перемішування, збагачення приповерхневої області хромом у процесі саморозпилення та часткового окислення цього шару.

На глибині до 500 нм в обох зразках виявлено монокристалічні нанопреципітати. У сильніше імплантованому матеріалі (рис. 3.15, в) їхні розміри та концентрація є істотно більшими, ніж у зразку, імплантованому флюенсом 10^{17} см⁻² (рис. 3.15, з). За даними ЕДРС-картування, преципітати складаються з Cr і Te, тоді як кисень у їхньому складі не виявлено (рис. 3.15, е).

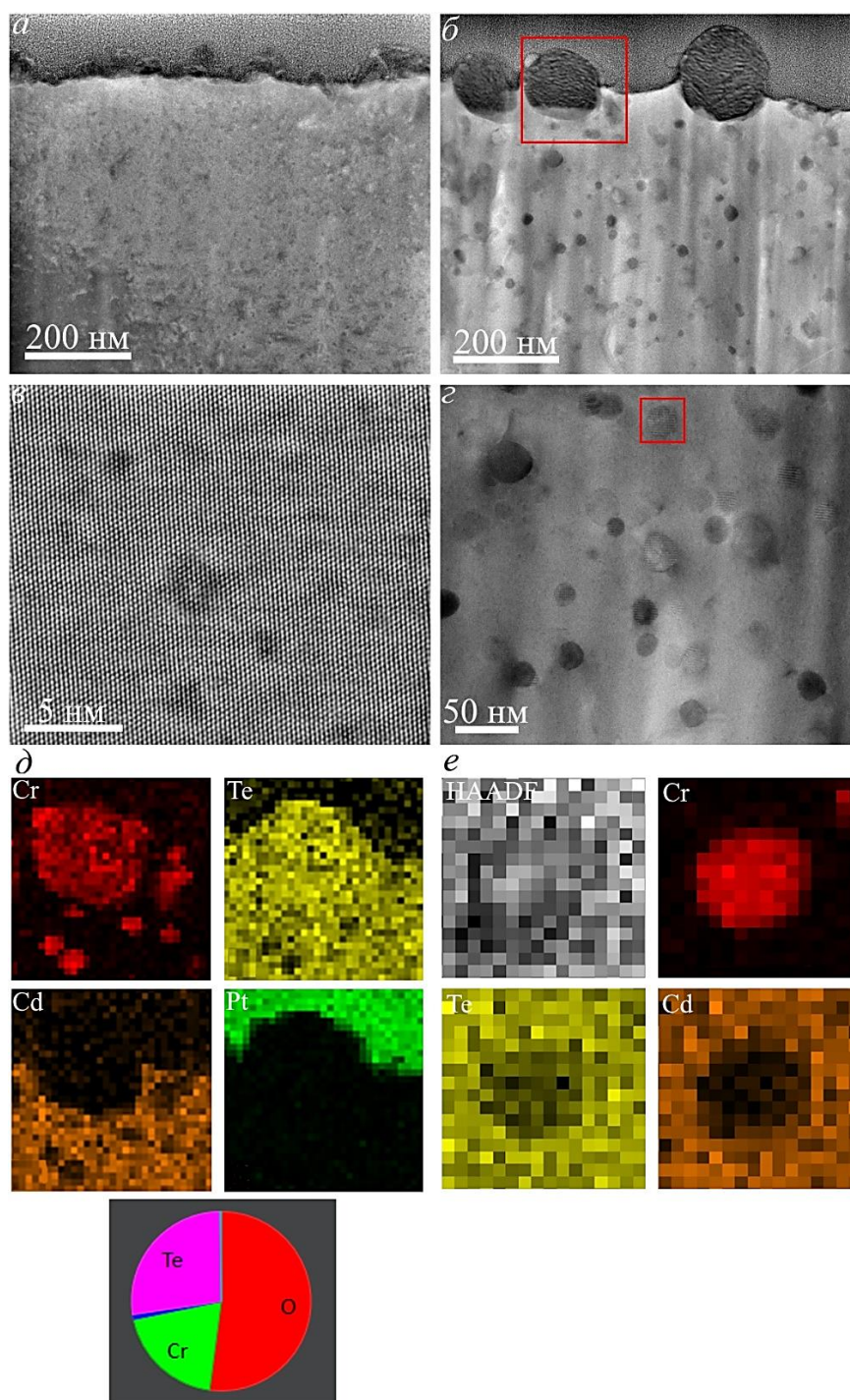


Рис. 3.15. HAADF-STEM-зображення поперечного перерізу приповерхневого шару зразків, імплантованих іонами Cr^+ з флюенсом 10^{17} см^{-2} (а, в) і $5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ (б, г). д і е – ЕДРС-карти елементного розподілу для областей, позначених прямокутниками на рис. 3.15, б і г відповідно.

Для ідентифікації кристалічної фази преципітатів і встановлення їх орієнтаційного співвідношення з матрицею CdTe було виконано високороздільні

HAADF-STEM-дослідження. Зображення для зразка, імплантованого флюенсом 10^{17} см^{-2} , наведено на рис. 3.16, *а*, а для зразка, імплантованого флюенсом $5 \cdot 10^{17}$ см^{-2} – на рис. 3.16, *б*. Вертикальний напрямок зображень відповідає нормалі до поверхні зразка. На них чітко розрізняються проєкції атомних колон матриці CdTe та преципітатів. На вставках у нижньому правому куті наведено симульовані муарові картини, що виникають при накладанні кристалічних ґраток нанокристалів Cr_3Te_4 , орієнтованих уздовж напрямків $[101]$ (рис. 3.16, *а*) та $[01\bar{3}]$ (рис. 3.16, *б*), на кристалічну ґратку матриці CdTe, орієнтованої вздовж осі зони $[111]$.

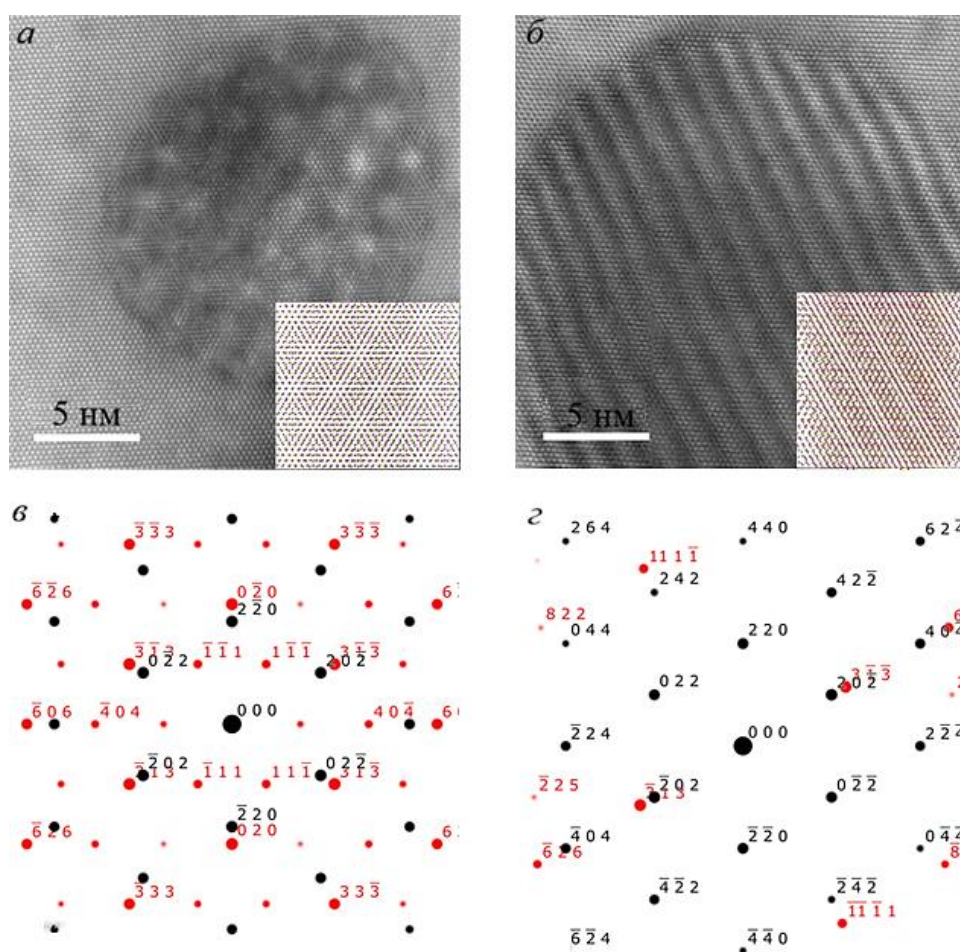


Рис. 3.16. Високороздільчі HAADF-STEM-зображення поперечного перерізу ламелей, виготовлених із зразків, імплантованих флюенсом 10^{17} см^{-2} (*а*) і $5 \cdot 10^{17}$ см^{-2} (*б*), із преципітатами Cr_3Te_4 , що спостерігаються вздовж осі зони $[111]$ матриці CdTe. Теоретично розраховані електронограми (*в* і *г*), що відповідають зображенням на рис. 3.16, *а* і *б*, відповідно. Дифракційні рефлекси від матриці CdTe позначено чорним кольором, а від преципітатів Cr_3Te_4 – червоним.

Для перевірки запропонованої структурної моделі також було розраховано теоретичні електронोगрами (рис. 3.16, *в, з*). Добре узгодження експериментальних HAADF-STEM-зображень із симульованими муаровими картинами та розрахунковими електронोगрами підтверджує, що виявлені частинки є преципітатами моноклінної фази Cr_3Te_4 , як і у монокристалах $\text{CdTe}:\text{Cr}$, вирощених із парової фази. Вони орієнтовані відносно матриці CdTe відповідно до кристалографічного співвідношення: $(20\bar{2})_{\text{Cr}_3\text{Te}_4} // (3\bar{1}\bar{3})_{\text{CdTe}}$ і $[111]_{\text{Cr}_3\text{Te}_4} // [101]_{\text{CdTe}}$.

Отже, наведені результати доводять, що імплантація іонів Cr^+ в CdTe за високого флюенсу спричинює преципітацію телуриду хрому. У роботі [191] було показано, що внаслідок імплантації іонів Pb^+ з енергією 200 кеВ та Sn^+ з енергією 140 кеВ в епітаксійні шари CdTe з подальшим відпалом утворюються структурно досконалі нанопреципітати PbTe і SnTe , формування яких зумовлене термодинамічною несумісністю вторинних фаз із матеріалом матриці. Аналогічну термодинамічну та кристалографічну несумісність із матрицею CdTe , згідно з літературними даними [92, 93], можна очікувати і для телуридів хрому. Таким чином, іонна імплантація є універсальним методом формування нанокомпозитів із кристалографічним фазовим розшаруванням у системах із невідповідністю кристалічних структур або параметрів кристалічних ґраток. Це має важливе практичне значення, оскільки преципітація домішок останнім часом розглядається як перспективний підхід до створення композитів на основі напівпровідникової матриці з вбудованими магнітними нанокристалами, які вважаються перспективним середовищем для реалізації пристроїв спінтроники [68].

На відміну від роботи [191], у нашому випадку формування домішкової фази відбувається безпосередньо під час імплантації без необхідності післяімплантаційного відпалу, який зазвичай використовують для ініціювання фазового розшарування. Найімовірніше, формування нанопреципітатів Cr-Te у приповерхневій області зумовлене дефектно-асистованим механізмом фазового розшарування, що реалізується внаслідок спільної дії радіаційно-індукованого дефектоутворення, пересичення матеріалу хромом і радіаційно-прискореної дифузії.

Зокрема, відповідно до розрахунків SRIM [114], у приповерхневій області імплантованих зразків формується велика кількість вакансій кадмію V_{Cd} , які є домінуючими власними дефектами, що виникають під час імплантації. Ці вакансії слугують енергетично вигідними центрами для локалізації атомів Cr. Завдяки вираженій тенденції хрому до утворення сполук із телуrom [159], який, за даними ЕДХПМ-досліджень [114], міститься у приповерхневій області в надлишку, у матриці CdTe формуються кластери Cr–Te. Подальшому росту цих кластерів і їх перетворенню на преципітати сприяє радіаційно-прискорена дифузія атомів Cr, виявлена раніше методом вторинної іонної мас-спектроскопії [114].

3.3. Структурні, морфологічні та електроннографічні дослідження тонких плівок $Cd_{1-x}Me_xTe$ і $Zn_{1-x}Me_xO$ (Me: Mn, Co, Ni).

До найпоширеніших методів дослідження кристалічної структури тонкоплівкових напівпровідникових матеріалів належить X-променева дифракція. Зокрема, такі дослідження надають додаткові результати та демонструють вплив методів отримання, типу, виду та температури підкладки на структурні властивості плівок. Досліджувані в даній роботі зразки були отримані методом імпульсного лазерного напилення у вакуумі та методом іонно-плазмового напилення, описаними у пункті 2.4. На рис. 3.17 представлено результати досліджень X-променевої дифракції для декількох плівок $Cd_{1-x}Mn_xTe$ із різним вмістом Mn, що були напилені на нагріту до 300 °C сапфірову підкладку. Усі отримані плівки кристалізуються у структурі типу цинкової обманки із переважною орієнтацією в напрямку [111]. Зростання вмісту магнітної компоненти призводить до незначного зміщення відповідного дифракційного піку в напрямку більших кутів 2θ від 23,760 для тонкої плівки бінарного CdTe до 23,790 для плівки $Cd_{0,9}Mn_{0,1}Te$ та 23,810 для зразка $Cd_{0,8}Mn_{0,2}Te$. Визначені значення параметру сталої ґратки становлять: $a_0 = 6,4810 \text{ \AA}$, $a_1 = 6,4730 \text{ \AA}$ та $a_2 = 6,4676 \text{ \AA}$, відповідно. Жодних інших дифракційних піків, які б відповідали

вторинним фазам, виявлено не було, що свідчить про заміщення катіонів іонами Mn^{2+} у кристалічній ґратці CdTe . Оскільки іонний радіус Mn^{2+} є меншим за іонний радіус Cd^{2+} , то внаслідок такого заміщення спостерігається зменшення сталої ґратки a . Таке зменшення призводить до зміни структури валентної зони та відповідної перебудови ширини забороненої зони.

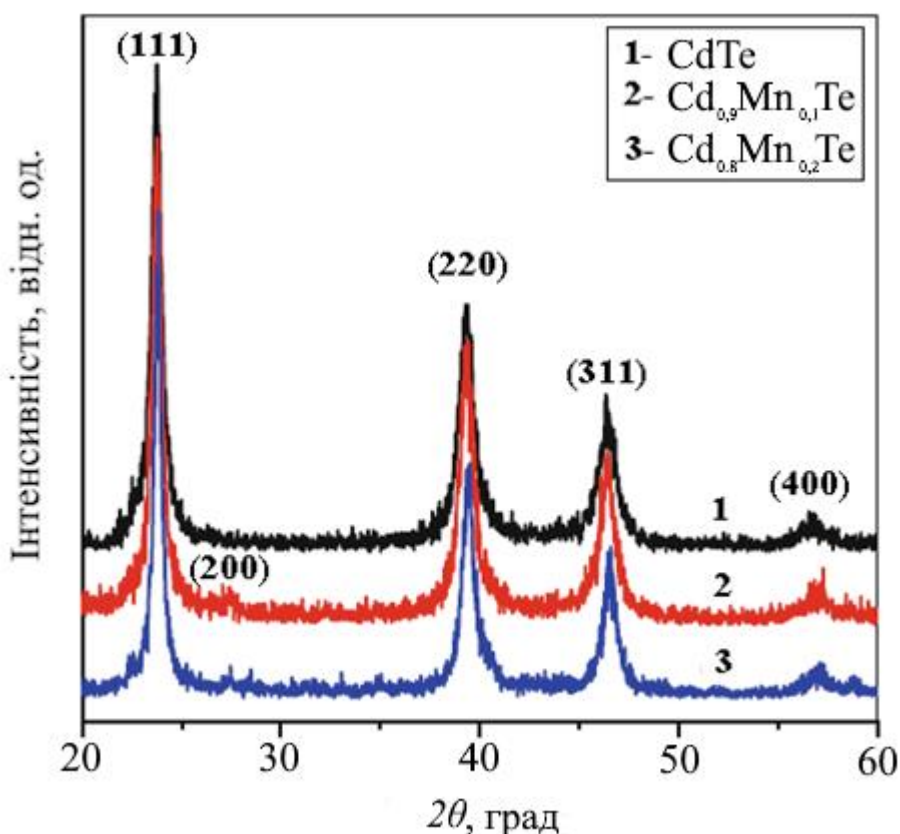


Рис. 3.17. Спектр X-променевої дифракції тонких плівок $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$, напилених на нагріту до 300 °С сапфірову підкладку.

Подібна картина спостерігалася і під час дослідження тонких плівок $\text{Zn}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}$ (Me: Mn, Co, Ni), отриманих методом лазерної абляції та іонно-плазмового наплення на скляні, кварцові та сапфірові підкладки [127, 143–145]. На рис. 3.18 наведено спектр X-променевої дифракції тонких плівок $\text{Zn}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}$ (Me: Mn, Co, Ni), осаджених на скляну підкладку. Отримані результати свідчать, що всі досліджені плівки мають гексагональну структуру типу вюрциту з переважною орієнтацією кристалітів уздовж напрямку [002] гексагональної осі c . З підвищенням концентрації домішок Mn, Co та Ni на дифрактограмах з'являються додаткові рефлекси ZnO , що відповідають

площинам (100), (101) і (102). Це свідчить про зменшення ступеня текстурованості плівок та зростання частки кристалітів з іншою орієнтацією.

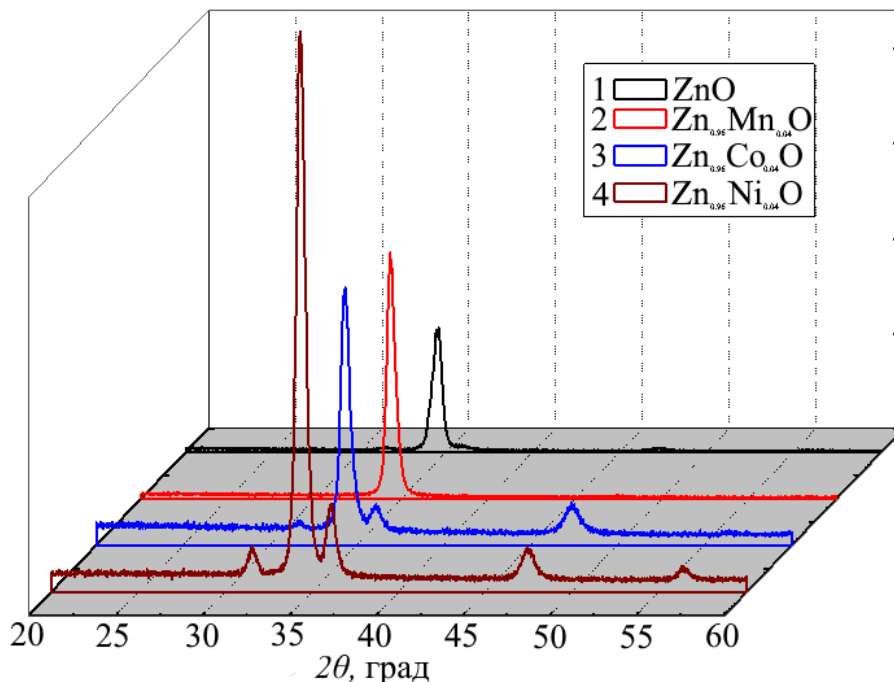


Рис. 3.18. Спектри Х-променевої дифракції тонких плівок $\text{Zn}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}$, осаджених на скляну підкладку: 1 – ZnO ; 2 – $\text{Zn}_{0,96}\text{Mn}_{0,04}\text{O}$; 3 – $\text{Zn}_{0,96}\text{Co}_{0,04}\text{O}$; 4 – $\text{Zn}_{0,96}\text{Ni}_{0,04}\text{O}$.

Одночасно спостерігалось також зростання інтенсивності дифракційних піків, що свідчить про покращення кристалічної структури досліджуваних зразків. Жодних інших піків, які відповідали б $3d$ -домішкам чи їхнім оксидам, не було виявлено. Це свідчить про систематичне заміщення іонів Zn^{2+} іонами перехідних металів Mn^{2+} , Co^{2+} та Ni^{2+} у кристалічній ґратці ZnO . Для всіх досліджуваних зразків також спостерігався незначний зсув кутового положення напрямку $[002]$, тоді як положення інших напрямків зі зростанням вмісту магнітних домішок залишалося незмінним. До концентрацій $x \leq 4$ цей пік зсувався в область менших значень кута 2θ , що є ознакою механічних напружень у плівці. При подальшому зростанні вмісту $3d$ -домішок спостерігалось зміщення піку (002) у протилежному напрямку, що вказує на зміну напрямку напружень. Середній розмір кристалітів визначали за формулою Дебая-Шеррера [192], використовуючи значення повної ширини на пів висоті відповідного дифракційного піка:

$$D = \frac{0,9 \lambda}{\Delta\theta \cos \theta}, \quad (3.7)$$

де λ – довжина хвилі Х-променів; θ – величина Бреггівського кута дифракційного піку; $\Delta\theta$ – повна ширина на половині максимуму.

Для плівок $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ отримано значення близько 15,2 нм.

Проведені обчислення сталих ґратки a та c досліджуваних плівок демонструють незначну зміну параметрів (рис. 3.19) при зміні вмісту магнітної домішки. Отримані результати та близькість розмірів іонних радіусів у тетраедричній конфігурації (наприклад 0,058 нм для іонів Co^{2+} та 0,06 нм для іонів Zn^{2+}) є додатковим підтвердження заміщення $3d$ -іонами магнітних домішок іонів цинку у кристалічній ґратці без зміни її кристалічної структури.

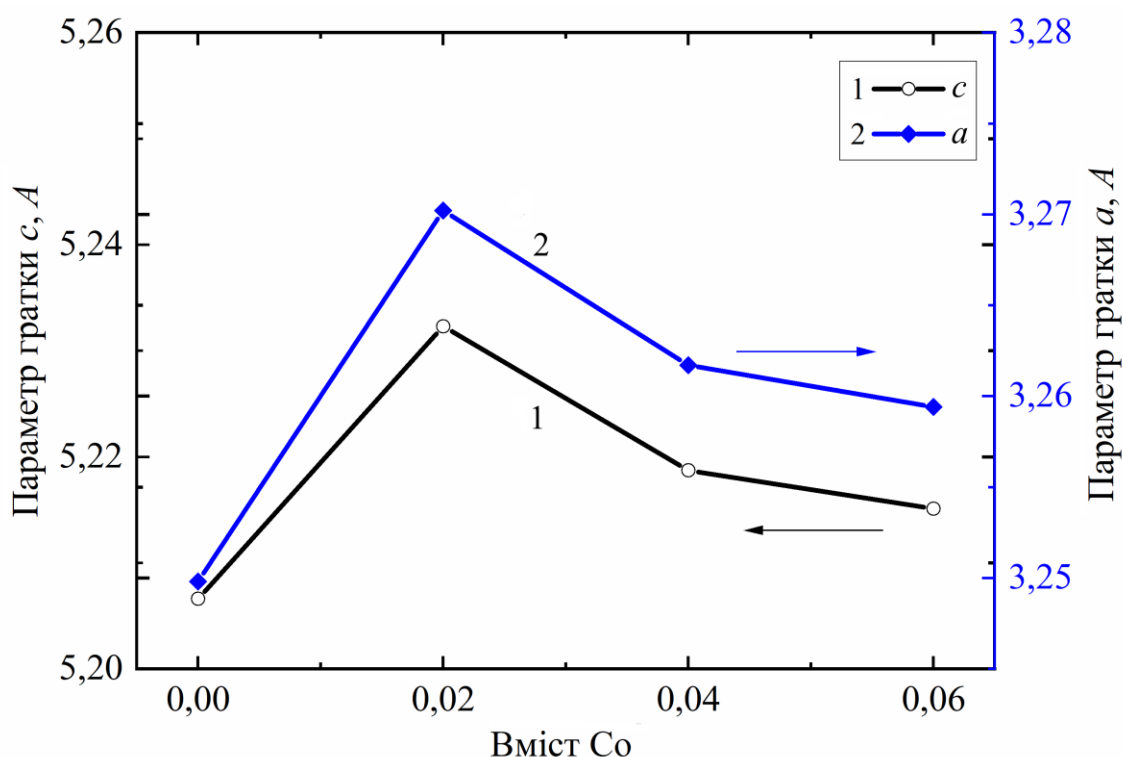


Рис. 3.19. Залежність сталих ґратки a та c для тонких плівок $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ від вмісту кобальту.

Морфологію поверхні тонких плівок, отриманих різними методами, досліджували за допомогою атомно-силової мікроскопії [127, 143, 144]. Відповідні АСМ-зображення наведено на рис. 3.20. Звертає на себе увагу різноманітність

спостережуваних мікрорельєфів залежно від складу оксидів, матеріалу підкладки та умов росту. На АСМ-зображенні поверхні плівки $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ (рис. 3.20, а), отриманої методом лазерної абляції на сапфіровій підкладці, спостерігаються острівцеві утворення висотою до 120 нм. Середньоквадратична шорсткість поверхні становить $S_q = 50$ нм. Підвищення температури підкладки від 27 °С до 300 °С призводить до зменшення висоти пагорбів до 40 нм та зменшення S_q до 10 нм. Водночас збільшення парціального тиску кисню призводить до зростання нерівності поверхні.

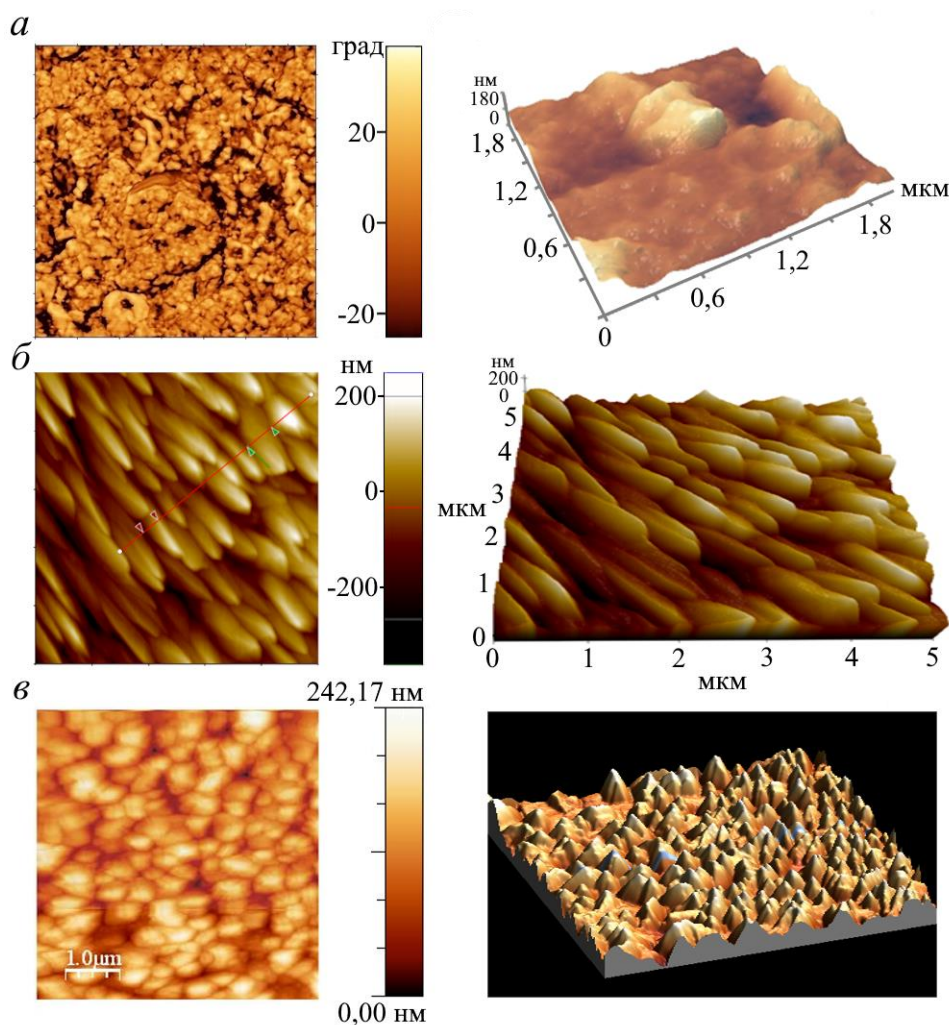


Рис. 3.20. Дво- та тривимірні АСМ-зображення тонких плівок $\text{Zn}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}$:

$\text{Zn}_{0,94}\text{Mn}_{0,06}\text{O}$ (а); $\text{Zn}_{0,98}\text{Co}_{0,02}\text{O}$ (б); $\text{Zn}_{0,98}\text{Ni}_{0,02}\text{O}$ (в).

Морфологія поверхні плівок $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ та $\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}$ є більш розвиненою, ніж у плівок $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$. Зокрема, на поверхні плівок $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ (рис. 3.20, б) формується

система щільно розташованих нанострижнів із загостреними вершинами. Оцінка їхнього діаметра дає значення близько 100 нм. Зі збільшенням концентрації кобальту істотних змін у морфології та характерних розмірах нанострижнів не спостерігається. Найбільш розвинений рельєф поверхні характерний для плівок $Zn_{1-x}Ni_xO$ (рис. 3.20, в). Він формується наногранулами та конусоподібними виступами. Середньоквадратична шорсткість поверхні цих плівок становить $S_q = 65$ нм, а середній розмір зерен становить близько 32,5 нм. Нанострижні у плівках $Zn_{1-x}Co_xO$ і конусоподібні виступи у плівках $Zn_{1-x}Ni_xO$ орієнтовані переважно перпендикулярно до поверхні підкладки.

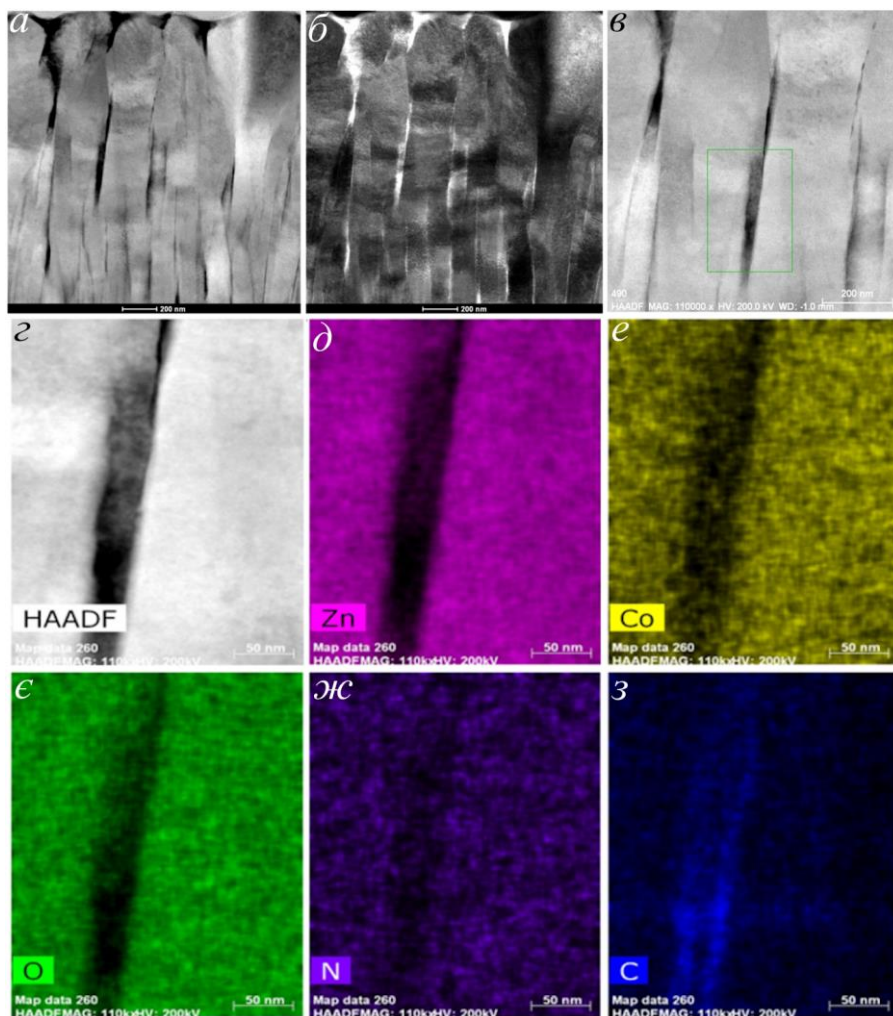


Рис. 3.21. HR-TEM-зображення тонких плівок $Zn_{1-x}Me_xO$: (а) – HAADF-STEM- (Z-контраст); (б) – STEM-BF-; (в) – HAADF-STEM-зображення (г) та розподіл домішок в плівці, визначений з енергодисперсної X-променевої спектроскопії із ділянки, зазначеної на рис. 3.21 (в): Zn (д), Co (е), O(ф), N(ж), C(з) [143].

Результати X-променевої дифракції та морфологічних досліджень підтверджуються даними трансмісійної електронної мікроскопії [143, 144, 145]. Як видно з рис. 3.21, *a–г*, усі досліджені плівки мають характерну наностовпчикову структуру. Елементний аналіз з використанням методу енергодисперсійної X-променевої спектроскопії (рис. 3.21, *д–з*) свідчить про рівномірний розподіл магнітних домішок у межах сформованих наностовпчикових структур.

3.4. Висновки до розділу 3.

1. Встановлено, що низька рівноважна розчинність хрому в кристалічній матриці CdTe, яка за результатами досліджень методом вторинної іонної мас-спектроскопії становить близько 0,1 ат. %, обмежує рівень легування монокристалів під час їх вирощування модифікованим методом фізичного транспорту через парову фазу, а також область існування твердого розчину $\text{Cd}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Te}$.

2. Виявлено, що у разі перевищення межі розчинності хрому у CdTe, у вирощених з парової фази кристалах відбувається фазове розшарування кристалографічного типу. Воно проявляється у формуванні в процесі післяростового охолодження кристалів упорядкованої системи квазідвовимірних преципітатів моноклінного Cr_3Te_4 , зв'язаних з матрицею таким орієнтаційним співвідношенням: $(110)_{\text{Cr}_3\text{Te}_4} // (111)_{\text{CdTe}}$ і $[011]_{\text{Cr}_3\text{Te}_4} // [01\bar{1}]_{\text{CdTe}}$.

3. Показано, що імплантація зразків CdTe, хіміко-механічно полірованих у розчині бром, іонами Cr^+ з енергіями 500 кеВ призводить до розвитку поверхневого рельєфу та зростання шорсткості опромінених поверхонь зі збільшенням флюенсу від 10^{16} до $5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$. При цьому навіть за максимального флюенсу повної аморфізації поверхні не відбувається. Одночасно спостерігається поступове розпилення аморфізованого поверхневого шару, збагаченого оксидами телуру, сформованого під час хіміко-механічного полірування.

4. Імплантація іонів Cr^+ в CdTe за флюенсу 10^{17} і $5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ призводить до формування монокристалічних нанопреципітатів моноклінного Cr_3Te_4 у приповерхневому шарі опромінених зразків, що зв'язані з матрицею таким орієнтаційним співвідношенням: $(20\bar{2})_{\text{Cr}_3\text{Te}_4} // (3\bar{1}\bar{3})_{\text{CdTe}}$ і $[111]_{\text{Cr}_3\text{Te}_4} // [101]_{\text{CdTe}}$.

5. Результати структурних досліджень методом X-променевої дифракції свідчать, що тонкі плівки магніторозчиненого напівпровідника $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$, отримані методом лазерного напилення, мають структуру типу цинкової обманки з переважною орієнтацією кристалітів уздовж напрямку $[111]$ та не містять вторинних фаз. Дослідження плівок $\text{Zn}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}$ свідчать про формування квазідвовимірних структур оксидних магніторозчинених напівпровідників із вюрцитною структурою та переважною орієнтацією уздовж напрямку $[002]$ гексагональної осі c .

7. Виявлено різноманітність мікрорельєфів поверхні тонких плівок в залежності від складу оксидних магніторозчинених напівпровідників та умов синтезу. Встановлено високу однорідність поверхні плівок $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ на сапфірі, систему регулярних щільно розміщених нанопрутиків для плівок $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ та систему регулярних конусоподібних виступів і наногранул на поверхні $\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}$. При трактуванні такого розмаїття типів поверхневої морфології враховано, що іони металів Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} впливають на процес її формування, сповільнюючи його в місцях їх наявності та сприяючи проростанню на інших ділянках поверхні.

РОЗДІЛ 4. ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ МОНОКРИСТАЛІВ І ТОНКИХ ПЛІВОК CdTe ТА ZnO З ДОМІШКАМИ 3d-ЕЛЕМЕНТІВ

Оптичні методи часто використовують для вивчення властивостей монокристалів і тонких плівок напівпровідників завдяки їхньому неруйнівному характеру та відносній простоті реалізації, що поєднується з високою чутливістю до електронної структури, домішково-дефектної системи та фазового складу. Це робить оптичні дослідження важливими інструментами для вивчення процесів, що відбуваються внаслідок введення в кристалічну матрицю напівпровідника домішок різних типів. Зокрема, дослідження спектрів оптичної екстинкції у широкому діапазоні довжин хвиль дозволяє встановлювати внесок різних механізмів поглинання та розсіяння світла і на цій основі отримувати відомості про механізми входження домішки у кристалічну матрицю, концентрацію та зарядовий стан домішкових точкових дефектів, а також про структурні дефекти та фазову неоднорідність, спричинені легуванням. З цієї причини вимірювання оптичного пропускання в області прозорості CdTe та ZnO застосовувалося як один із основних методів вивчення зміни домішково-дефектної системи та фазового складу досліджуваних у цій роботі об'ємних кристалів [116, 193, 194, 137] і плівок [127, 143–146].

Важливе місце серед оптичних методів дослідження займає спектроскопія комбінаційного розсіяння світла. Цей метод дозволяє за коливальним спектром кристалічної ґратки отримувати інформацію про ступінь кристалічної впорядкованості матеріалу, виявляти структурні дефекти й аморфізацію, простежувати зміни локального хімічного оточення атомів та ідентифікувати вторинні фази. Завдяки високій просторовій роздільній здатності рамановська спектроскопія дає змогу досліджувати окремі структурні складові зразків, а також аналізувати зміни фазового складу в приповерхневих шарах матеріалу, що має особливе значення під час вивчення ефектів іонної імплантації та було використано у наших дослідженнях [117, 140, 141].

4.1. Оптична екстинкція монокристалів CdTe:Cr.

4.1.1. Дослідження поглинання монокристалів CdTe:Cr в області фундаментального краю власного поглинання.

Для дослідження впливу сильного легування хромом на форму краю власного поглинання монокристалічного CdTe було проаналізовано спектральні залежності коефіцієнта поглинання кристалів, вирощених сублімацією шихти з різним номінальним вмістом домішки [116, 137, 193, 194]. Ці залежності розраховували з експериментальних спектрів пропускання. При нормальному падінні світлового променя на поверхню зразка оптичне пропускання T може бути виражене формулою [195]:

$$T = \frac{(1 - R^2)e^{-\varepsilon d}}{1 - R^2e^{-2\varepsilon d}}, \quad (4.1)$$

де d – товщина зразка; R – коефіцієнт однократного відбивання (коефіцієнт відбивання Френеля); ε – коефіцієнт екстинкції (оптичного гасіння), який у загальному випадку є сумою коефіцієнтів поглинання α та розсіяння σ :

$$\varepsilon = \alpha + \sigma. \quad (4.2)$$

Використовуючи вираз (4.1), можна розрахувати коефіцієнт екстинкції як:

$$\varepsilon = \frac{1}{d} \cdot \ln \left[\frac{(1 - R)^2}{2T} \left(1 + \left(1 + \frac{4T^2 R^2}{(1 - R)^4} \right)^{\frac{1}{2}} \right) \right]. \quad (4.3)$$

Коефіцієнт однократного відбивання задається формулою:

$$R = \frac{(n - 1)^2 + \kappa^2}{(n + 1)^2 + \kappa^2}, \quad (4.4)$$

де n – показник заломлення; κ – уявна частина комплексного показника заломлення, що пов'язана з коефіцієнтом екстинкції виразом:

$$\kappa = \frac{\alpha}{4\pi\nu}, \quad (4.5)$$

де ν – частота падаючого на поверхню зразка випромінювання.

У нашому випадку $n \gg k$, тому другими доданками в чисельнику та знаменнику рівняння (4.4) можна знехтувати. Дисперсію показника заломлення розраховували за емпіричними співвідношеннями, наведеними в [196], що дають добре узгодження з експериментальними даними:

$$n^2 = a + \sum_{i=1}^4 \frac{g_i}{E_i^2 - (h\nu)^2}, \quad (4.6)$$

де коефіцієнти:

$$a = 3,153;$$

$$g_1 = \left(0,0369 - \frac{9,26 \cdot 10^{-5} T^2}{T + 22,4} \right) \cdot \left(1 - \frac{0,0946}{1 + \exp\left(20 - \frac{555}{T}\right)} \right) \text{eB}^2;$$

$$g_2 = 0,3454 \text{ eB}^2;$$

$$g_3 = 39,966 \text{ eB}^2;$$

$$g_4 = 9,02 \cdot 10^{-4} \text{ eB}^2;$$

$$E_1 = 1,5976 - \frac{6,09 \cdot 10^{-4} T^2}{T + 255} \text{ eB};$$

$$E_2 = 1,7102 - \frac{5,04 \cdot 10^{-4} T^2}{T + 208} \text{ eB};$$

$$E_3 = 3,2668 - \frac{2,794 \cdot 10^{-4} T^2}{T + 112,5} \text{ eB};$$

$$E_4 = 0,018 \text{ eB}.$$

На рис. 4.1, а наведено типові експериментальні спектри оптичного пропускання для кристалів CdTe:Cr, легованих під час вирощування, а на рис. 4.1, б – спектральні залежності коефіцієнта екстинкції, розраховані на основі цих спектрів за виразами (4.1) – (4.6) та побудовані в напівлогарифмічному масштабі. Для порівняння показано також криві для структурно досконалого нелегованого зразка, вирощеного тим самим

методом із шихти, додатково очищеної шляхом короткочасного відпалу в умовах динамічного вакууму [197].

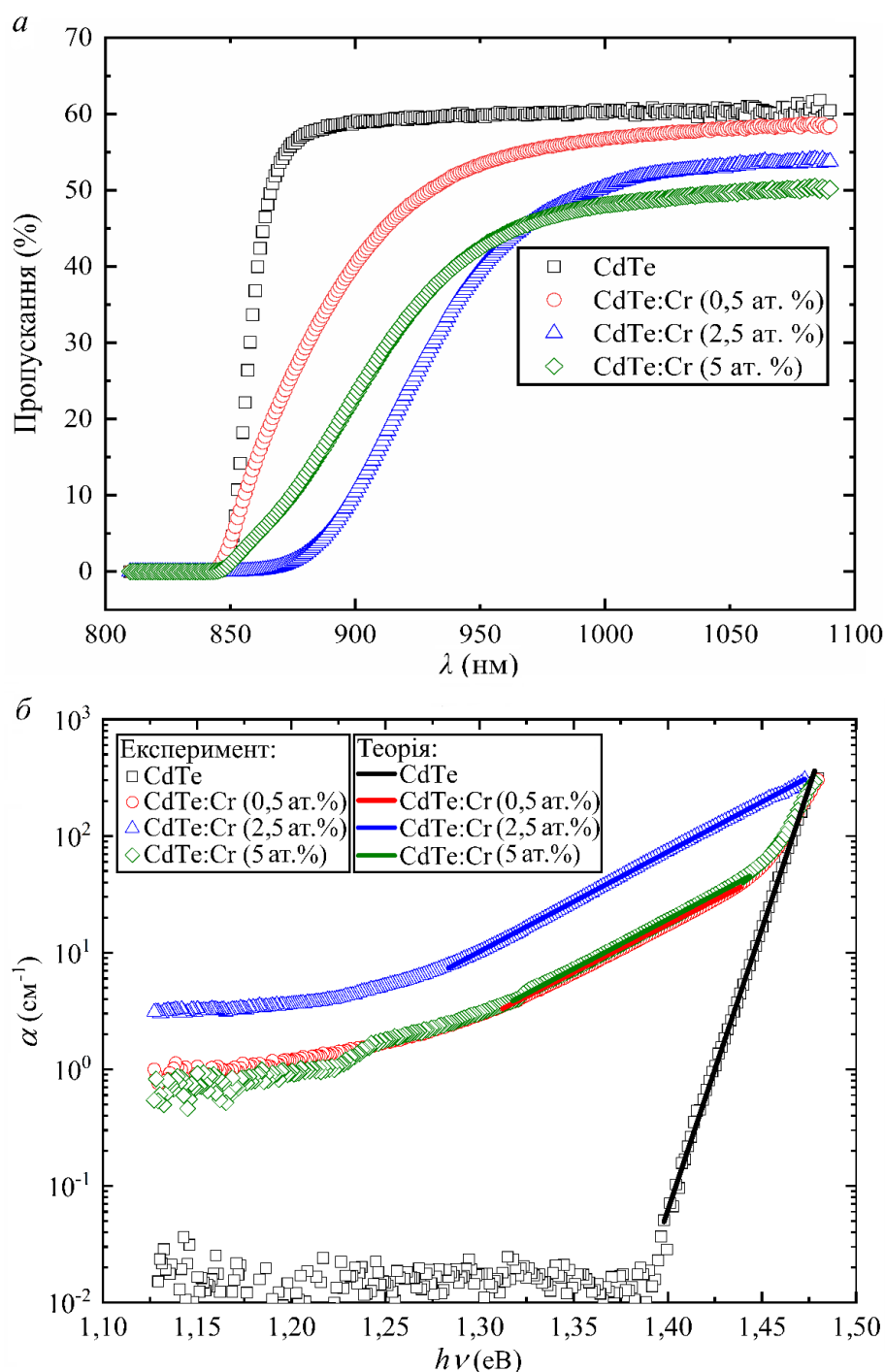


Рис. 4.1. Типові спектри пропускання (а) та поглинання (б) в області довгохвильового краю фундаментального поглинання монокристалів CdTe і CdTe:Cr за кімнатної температури [116]. Точками показано експериментальні дані, лініями – результати їх апроксимації експоненційною залежністю.

Як буде показано нижче, в області краю власного поглинання внесок розсіяння є незначним, тому коефіцієнт екстинкції практично збігається з коефіцієнтом поглинання $\varepsilon = \alpha$, а рівняння (4.3) безпосередньо визначає коефіцієнт поглинання в цій спектральній області. Видно, що для всіх зразків існує широкий діапазон енергій фотонів, у якому залежності $\alpha(h\nu)$ є лінійними, що свідчить про виконання відомого правила Урбаха. За сталої температури це правило може бути записане у вигляді [198]:

$$\alpha(h\nu) = \alpha_0 e^{-\frac{h\nu_0 - h\nu}{E_U}}, \quad (4.7)$$

де h – стала Планка; α_0 , $h\nu_0$ та E_U – параметри, характерні для даного матеріалу.

Оскільки значення $h\nu_0$ є близьким до ширини забороненої зони E_g за даної температури (для CdTe за кімнатної температури $E_g = 1,513$ eВ [199]), то параметр α_0 можна інтерпретувати як значення коефіцієнта поглинання, екстрапольоване до ширини забороненої зони. Параметр Урбаха E_U визначає енергетичний діапазон, у якому залежність $\alpha(h\nu)$ експоненційно спадає. Він характеризує ширину урбахівського хвоста, тобто ступінь проникнення локалізованих станів у заборонену зону нижче її краю. Значення E_U є оберненим до нахилу відповідної лінійної залежності в напівлогарифмічних координатах.

Розраховані для досліджуваних зразків значення параметрів α_0 та E_U наведено в табл. 4.1. У випадку нелегованого зразка вони добре узгоджуються з даними, отриманими іншими авторами для кристалів CdTe високого ступеня чистоти та кристалічної досконалості [200–202]. Для номінально чистого зразка на рис. 4.1, б коефіцієнт поглинання експоненційно зменшується дуже стрімко, змінюючись на 4 порядки величини у вузькому (близько 80 меВ) інтервалі енергій фотонів. У багатьох напівпровідникових матеріалах таке незначне розширення урбахівського краю оптичного поглинання добре пояснюється взаємодією збуджених світлом електронів із динамічними квантовими полями фононів. У цьому випадку рівняння (4.7) можна записати у такому вигляді:

$$\alpha(h\nu, T) = \alpha_0 e^{-\frac{\sigma^*(h\nu_0 - h\nu)}{kT}}, \quad (4.8)$$

де k – стала Больцмана; T – абсолютна температура; σ^* – параметр розмиття урбахівського краю, який може бути апроксимований як [203]:

$$\sigma^* = \sigma_0^* \frac{2kT}{h\nu_p} \tanh \frac{h\nu_p}{2kT}, \quad (4.9)$$

де σ_0^* – параметр, характерний для відповідного типу збудження; $h\nu_p$ – стала, що відповідає енергії фононів, залучених до формування хвоста поглинання.

На основі аналізу експериментальних даних у роботі [202] було висловлено припущення, що урбахівський хвіст у CdTe за кімнатної температури може бути інтерпретований у межах теорії Сегалла (Segall) [204], згідно з якою така форма краю поглинання у CdTe зумовлена прямими оптичними переходами з утворенням екситонів і статистичним поглинанням LO-фононів. Зазначений механізм домінує при $\alpha < 10^3 \text{ см}^{-1}$, тоді як за більших значень коефіцієнта α край поглинання формується внаслідок міжзонних переходів за участю фононів через розмиття екситонних станів [200].

Таблиця 4.1.

Параметри зразків CdTe, розраховані з експериментальних спектрів поглинання, показаних на рис. 4.1, б та рис. 4.2 [116]. Подано також концентрації хрому N_{Cr} , визначені методом ВІМС.

Номінальний вміст Cr, ат. %	N_{Cr} , ат. %	α_0 , см^{-1}	E_U , меВ	F , В/см	N_t , см^{-3}	$N_{\text{CrCd}^{2+}}$, см^{-3}
нелегований	—	17137	9,03	—	—	—
0,5	0,03	150	52,63	$1,09 \cdot 10^8$	$3,09 \cdot 10^{19}$	$1,22 \cdot 10^{18}$
2,5	0,1	681	50,71	$1,03 \cdot 10^8$	$2,83 \cdot 10^{19}$	$5,44 \cdot 10^{18}$
5	0,04	176	51,16	$1,04 \cdot 10^8$	$2,89 \cdot 10^{19}$	$1,91 \cdot 10^{18}$

Розрахунки з використанням рівнянь (4.8) і (4.9) та параметрів $h\nu_0=1,513 \text{ еВ}$ і $\sigma_0=3$, наведених у роботі [202] для CdTe за кімнатної температури, дають значення характеристичної енергії фотонів $h\nu_p \approx 19,6 \text{ меВ}$ для нелегованого зразка. Отримане значення є близьким до енергії LO-фонона в цій сполуці (21,2 меВ) і значно меншим

за величину 50 меВ, повідомлену в роботі [203], що свідчить на користь механізму прямого міжзонного поглинання за участю одного LO-фонона.

Край власного поглинання для зразків CdTe:Cr зміщується у бік менших енергій фотонів, а нахили залежностей $\alpha(h\nu)$ на їхніх лінійних ділянках, побудованих у напівлогарифмічному масштабі, зменшуються порівняно з нелегованим матеріалом (рис. 4.1, б). Не зафіксовано однозначної залежності між рівнем легування та ступенем цих змін у спектрах кристалів. Зокрема, найбільший зсув виявлено для матеріалу з номінальною концентрацією Cr 2,5 ат. %, для якого залежність коефіцієнта поглинання від енергії фотонів має експоненційний характер у всьому дослідженому діапазоні вище рівня фонового поглинання.

Експериментальні криві для зразків, вирощених із шихти з номінальним вмістом хрому 0,5 та 5 ат. %, демонструють лінійні залежності на середній ділянці спектра, що простягаються більш ніж на один порядок зміни коефіцієнта поглинання. За вищих значень коефіцієнта α ці залежності стають крутішими та наближаються до кривої для чистого CdTe. Крива поглинання для найбільш легованого зразка майже збігається з кривою для зразка з найменшим вмістом домішки. Таку поведінку спектрів можна пояснити особливостями входження хрому в кристали, вирощені методом фізичного транспорту через парову фазу. У роботі [205] було встановлено, що в кристалах, вирощених із шихти з номінальним вмістом Cr 5 ат. %, утворюються численні включення телуру, які гетерують домішку, зменшуючи концентрацію атомів хрому, розчинених у кристалічній ґратці CdTe, до рівня, нижчого порівняно з номінально менш легованим матеріалом. Цей ефект узгоджується з даними ВІМС, представленими у табл. 4.1.

Протяжні експоненційні хвости поглинання легованих хромом кристалів, що охоплюють діапазон енергій фотонів до 0,2 еВ, не можуть бути пояснені оптичними переходами за участю фононів, як це відбувається у випадку чистого CdTe. Цеплак (Sieplak) та співавтори [88] висловили припущення про те, що причиною формування широкого урбахівського хвоста в кристалах CdTe:Cr та поступового довгохвильового зсуву краю поглинання зі збільшенням концентрації домішки є пружні взаємодії, зумовлені статичною ян-теллерівською дисторсією основного стану 5T_2 іонів Cr^{2+} , які

заміщують атоми кадмію в кристалічній ґратці CdTe. Проте автори не навели кількісних розрахунків, які б підтверджували, що ян-теллерівська нестабільність може призводити до формування експоненційного хвоста краю поглинання.

Відомо, що для пояснення хвостів зонного поглинання у легованих напівпровідниках успішно застосовуються теорії, що ґрунтуються на моделі просторово-випадкового статичного потенціального рельєфу, створеного домішками. Шкловський та Ефрос [206] показали, що поглинання при енергіях фотонів $h\nu < E_g$ у сильно легованих компенсованих напівпровідниках пов'язане зі збуренням країв зон потенціалом заряджених домішок, зумовленим просторовими гаусовими флуктуаціями їхньої концентрації в об'ємі кристала. Раніше модель Шкловського-Ефроса була використана для пояснення довгохвильового краю поглинання сильно легованих кристалів CdTe:Cl, вирощених тим самим методом, що й досліджувані в цій роботі зразки [207]. Основною перешкодою для застосування цієї моделі до представлених результатів є те, що в її межах експоненційна залежність коефіцієнта оптичного поглинання не реалізується в широкому спектральному діапазоні, а виникає тільки як наслідок інтерполяції між двома областями, в яких залежність $\alpha(h\nu)$ описується іншими виразами. Водночас Бонч-Бруєвич та співавтори [208] отримали експоненціальну спектральну залежність коефіцієнта оптичного поглинання у напівпровідниках, пояснивши урбахівський хвіст як для плавного електричного поля (зокрема негаусового типу), так і для випадкового поля домішок. З огляду на це, аналіз представлених на рис. 4.1, б спектрів поглинання виконано в рамках теорії сильно легованих напівпровідників Бонч-Бруєвича.

Спектральну залежність коефіцієнта поглинання від енергії фотонів, одержану в [208], можна записати у вигляді рівняння (4.7), де величина $h\nu_0 - h\nu = E_g - h\nu$ є дефіцитом енергії фотона відносно ширини забороненої зони. Визначивши значення E_U із нахилу експериментальних кривих, можна розрахувати середню напруженість флуктуаційного електричного поля F у напівпровіднику за допомогою співвідношення:

$$F = \frac{2\pi}{\hbar e} \sqrt{72\mu_0 E_U^3}, \quad (4.10)$$

де e – елементарний заряд; μ_0 – приведена ефективна маса електрона і дірки, яка обчислюється через ефективну масу електрона m_e та середню ефективну масу дірки m_h у CdTe за виразом:

$$\frac{1}{\mu_0} = \frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h}. \quad (4.11)$$

У розрахунках було використано значення $m_e = 0,11 m_0$ та $m_h = 0,4 m_0$ [4], де m_0 – маса спокою електрона. Значення напруженості флуктуаційного електричного поля, розраховані за співвідношеннями (4.10) і (4.11), для досліджених зразків сягають 10^8 В/см (табл. 4.1).

Якщо флуктуаційний потенціальний рельєф створюється точковими зарядженими дефектами, випадково розподіленими в об'ємі кристала, то величина E_U пов'язана з їхньою ефективною концентрацією N_t таким співвідношенням [208]:

$$E_U = 2,2 E_B (N_t a_B^3)^{0,4}, \quad (4.12)$$

У рівнянні (4.12) a_B – ефективний борівський радіус електрона в CdTe, що обчислюється за співвідношенням:

$$a_B = \frac{\hbar^2 \varepsilon_0 \varepsilon}{\pi m_e e^2}, \quad (4.13)$$

де ε_0 – діелектрична стала; $\varepsilon = 10,35$ – статична діелектрична проникність CdTe за кімнатної температури [209]. Борівська енергія E_B для CdTe визначається за формулою:

$$E_B = \frac{m_e e^4}{8 \hbar^2 \varepsilon_0^2 \varepsilon^2}. \quad (4.14)$$

Концентрації, визначені за допомогою рівнянь (4.12)–(4.14), наведено в табл. 4.1. Близькі значення N_t , отримані для всіх легованих зразків, відображають практично однакові нахили відповідних кривих.

Ефективні концентрації дефектів, визначені в рамках теорії Бонч-Бруєвича, значно перевищують концентрацію атомів Cr, розчинених у кристалічній ґратці CdTe, отриману за результатами ВІМС-вимірювань (N_{Cr}). Проте значення N_t пов'язане з концентрацією дефектних центрів таким співвідношенням [208]:

$$N_t = \sum_i Z_i^2 N_i, \quad (4.15)$$

де Z_i – заряд дефектного центру i -го типу, виражений в одиницях елементарного заряду; N_i – концентрація центрів i -го типу. Тому фактична концентрація точкових заряджених дефектів $N = \sum_i N_i$ може бути істотно меншою за значення N_t , наведені в табл. 4.1, якщо в зразках присутні домішкові атоми чи інші дефекти, заряд яких перевищує один елементарний заряд. Такими дефектами можуть бути, наприклад, Cr^+ , Cr^{3+} , компенсуючі власні дефекти або домішково-дефектні комплекси.

Отже, сильне легування супроводжується утворенням великої кількості іонізованих точкових дефектів, випадково розподілених у кристалічній ґратці, що призводить до флуктуацій потенціалу. Ці флуктуації спричиняють утворення локалізованих станів поблизу країв зон, що відповідають за формування хвостів густини станів і розмиття краю фундаментального поглинання у зразках з номінальною концентрацією Cr 2,5 ат. %. Для кристалів із вмістом хрому в шихті 0,5 і 5 ат. % спостережуване розмиття краю поглинання зумовлене перекриттям урбахівського хвоста з областю фундаментального поглинання.

4.1.2. Аналіз механізмів оптичної екстинкції монокристалів CdTe:Cr в ближній інфрачервоній області спектра.

Процеси оптичної екстинкції в масивних кристалах CdTe, у тому числі легованих домішками перехідних металів, вивчалися у значній кількості робіт. Проте відсутні дослідження, у яких вони вивчалися для рівнів легування, коли концентрація домішки перевищує межу її розчинності та відбувається фазове розшарування з утворенням вторинних фаз. Ми вперше здійснили такі дослідження [116, 137, 193, 194] для випадку CdTe:Cr.

На рис. 4.2, *a* наведено спектральні залежності коефіцієнта екстинкції, розраховані з експериментальних спектрів пропускання в ближній інфрачервоній області для кристалів нелегованого CdTe та CdTe:Cr за допомогою виразу (4.3). Характерною особливістю спектрів екстинкції всіх легованих кристалів є широка смуга селективного поглинання з максимумом поблизу 0,65 eV, відсутня у спектрі нелегованого зразка. Відомо, що ця смуга зумовлена переходами між мультиплетами 5T_2 та 5E у межах $3d^4$ -оболонки іонів Cr_{Cd}^{2+} , які заміщують атоми кадмію в кристалічній ґратці CdTe [26, 87]. Вона є характерною спектральною ознакою присутності цих дефектних центрів у CdTe та твердих розчинах на його основі, тому широко використовується для їх ідентифікації [47, 210, 211].

Спостережуване селективне поглинання для досліджуваних зразків демонструє таку саму залежність від рівня легування, як і крайове поглинання. Воно є найменшим для зразка з номінальним вмістом Cr 0,5 ат. %, досягає максимального значення для зразка з 2,5 ат. % Cr у шихті, а потім знову зменшується зі зростанням вмісту домішки до максимального значення.

Окрім внутрішньоцентрового поглинання, у досліджуваному спектральному діапазоні реалізується ще один механізм екстинкції, що формує фонову складову спектрів, наведених на рис. 4.2. Ця складова може бути пов'язана з розсіянням на преципітатах, що утворюються в легованих хромом кристалах. З урахуванням цього коефіцієнт оптичної екстинкції в кристалах CdTe:Cr можна подати у вигляді наступної модифікації виразу (4.2):

$$\varepsilon = \alpha_{ic} + \sigma_{pr}, \quad (4.16)$$

де α_{ic} – коефіцієнт внутрішньоцентрового поглинання іонів Cr^{2+} ; σ_{pr} – коефіцієнт розсіювання світла на вторинних фазах.

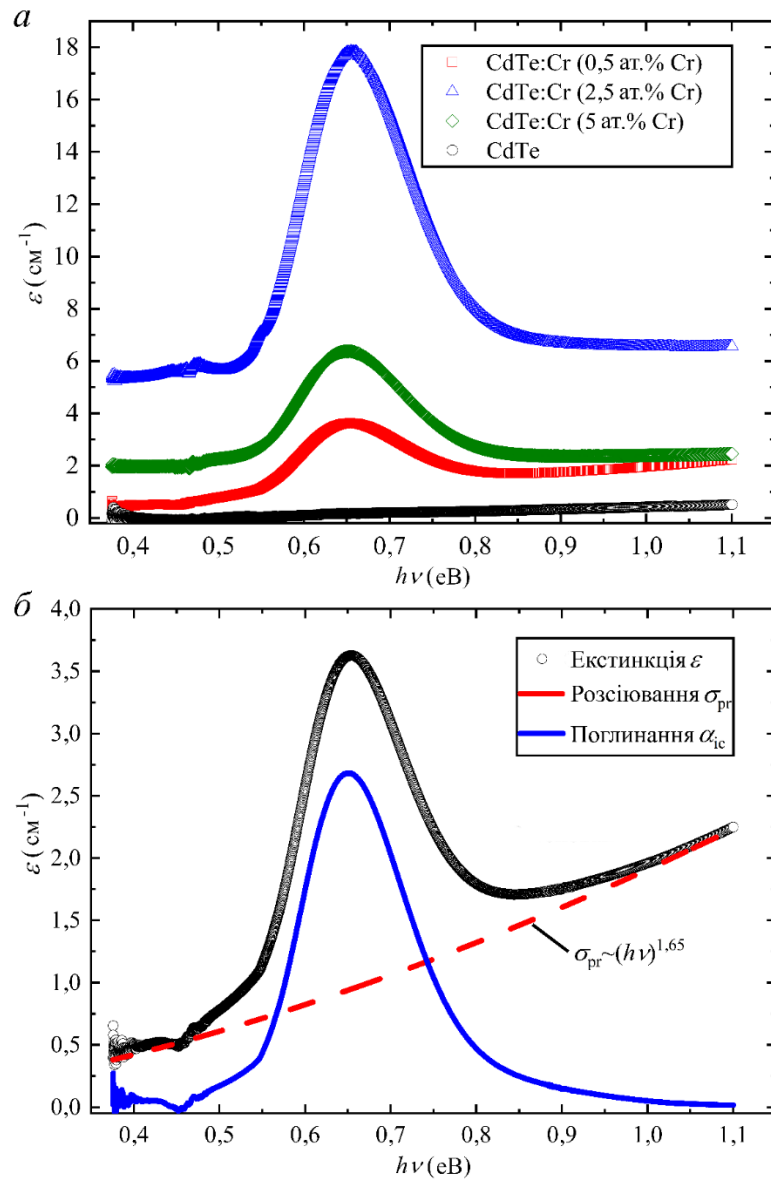


Рис. 4.2. Спектральні залежності коефіцієнта екстинкції в ближній ІЧ-області за кімнатної температури для кристалів CdTe:Cr (а) та їх представлення як суми внутрішньоцентрового поглинання (суцільні сині лінії) і розсіювання преципітатами вторинних фаз (червоні штрихові лінії) для зразка з 0,5 ат.% Cr у шихті (б) [116].

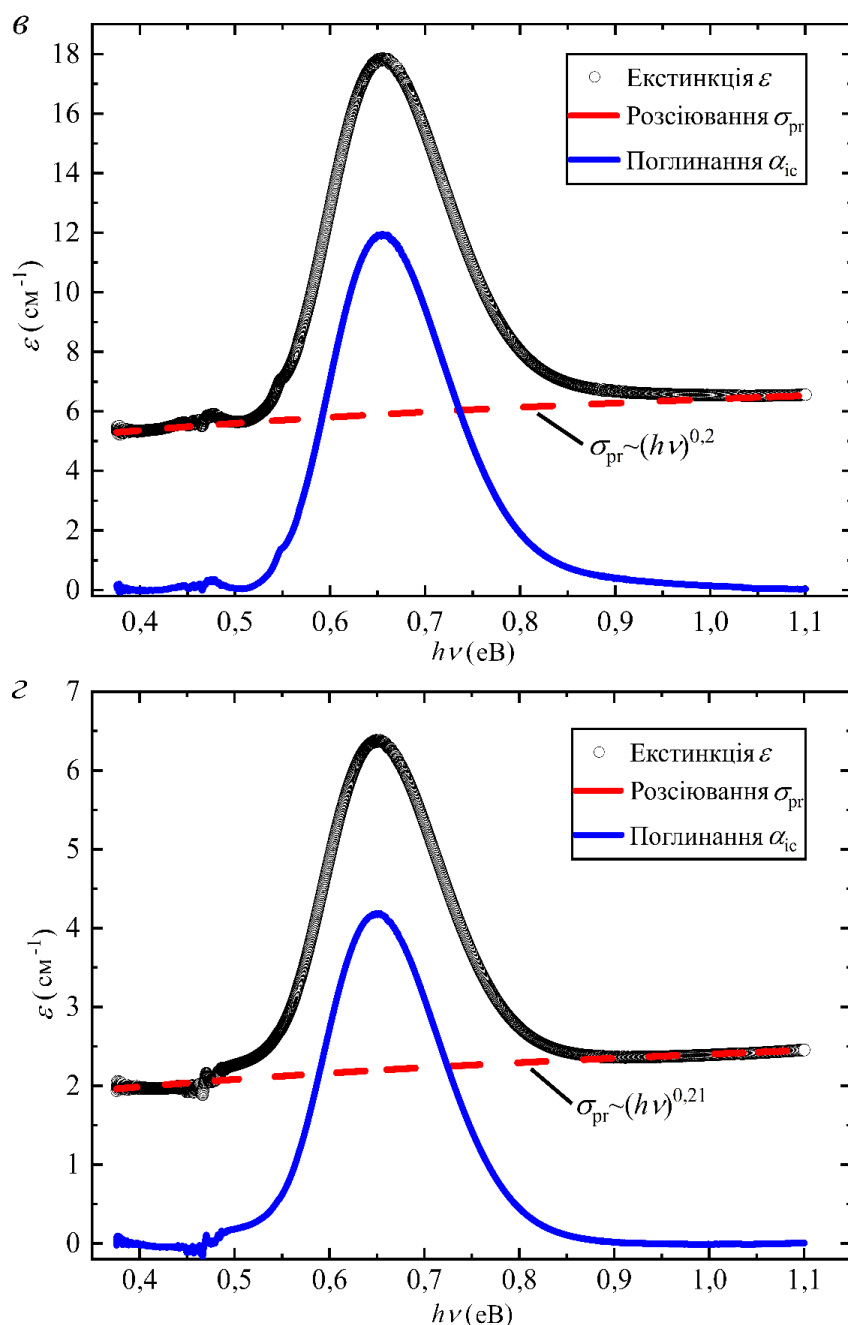


Рис. 4.2 (продовження). Представлення спектральних залежностей коефіцієнта екстинкції в ближній ІЧ-області за кімнатної температури як суми внутрішньоцентрового поглинання (суцільні сині лінії) та розсіювання преципітатами вторинних фаз (червоні штрихові лінії) для зразків з 2,5 ат.% (а) та 5 ат.% Cr (б) у шихті [116].

Загалом величина оптичної екстинкції внаслідок розсіювання світла малими частинками залежить від їхнього хімічного та фазового складу, концентрації, форми й

розподілу за розмірами [212, 213]. У роботах [214, 215] поглинання та розсіяння світла частинками вторинних фаз у кристалах CdTe було описано в рамках теорії Мі для випадку сферичних преципітатів Te, Cd, In та In_2Te_3 , радіуси яких не перевищували 1 мкм. Зокрема, було показано, що в широкому спектральному діапазоні залежність коефіцієнта розсіяння від довжини хвилі світла добре апроксимується степеневим законом.

У кристалах сильно легованого CdTe:Cr, окрім пластинчастих преципітатів Cr_3Te_4 , було виявлено широкі смуги, сформовані субмікронними майже ізометричними частинками цієї сполуки, орієнтованими вздовж тих самих кристалографічних напрямків. Через відсутність у літературі оптичних констант для Cr_3Te_4 в нашому випадку чисельний розрахунок оптичного розсіяння неможливий. Проте, припускаючи, що степенева залежність залишається справедливою і для нашого випадку, другий доданок у рівнянні (4.16) можна записати у вигляді:

$$\sigma_{\text{pr}} = \sigma_0 (h\nu)^m, \quad (4.17)$$

де σ_0 та m – підгоночні параметри, причому $m > 0$.

Результати апроксимації експериментальних даних за допомогою виразу (4.17) для досліджуваних зразків наведено на рис. 4.2, б–г штриховими лініями. Відповідно до рівняння (4.16) внесок внутрішньоцентрового поглинання іонами $\text{Cr}_{\text{Cd}}^{2+}$ можна визначити шляхом віднімання внеску розсіяння від експериментального значення коефіцієнта екстинкції $\varepsilon(h\nu)$ у досліджуваному спектральному діапазоні. Отримані таким чином спектральні залежності коефіцієнта внутрішньоцентрового поглинання $\alpha_{ic}(h\nu)$ показано на рис. 4.2, б–г суцільними лініями.

Середні концентрації іонів $\text{Cr}_{\text{Cd}}^{2+}$ у досліджуваних зразках були розраховані за співвідношенням:

$$N_{\text{Cr}_{\text{Cd}}^{2+}} = \frac{\alpha_{ic\text{max}}}{s}, \quad (4.18)$$

де $\alpha_{ic\text{max}}$ – коефіцієнт поглинання, що відповідає максимуму внутрішньоцентрової смуги поглинання; s – переріз поглинання, який, згідно з [216], дорівнює $2,2 \cdot 10^{-18} \text{ см}^2$.

Концентрації, розраховані за допомогою (4.18), наведено в табл. 4.1. Найвище значення, отримане для зразка з 2,5 ат.% Cr у шихті, є дуже близьким до максимальної концентрації розчинених у кристалічній ґратці CdTe атомів хрому, досягнутої в роботі [216] шляхом тривалої термічної дифузії цього елемента в полікристалічний CdTe за температури 750–850 °С. Проте воно є значно меншим за значення $4,3 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$, наведене в роботі [88] для монокристалів CdTe:Cr, вирощених із розплаву. Така різниця може бути пов'язана з вищою температурою вирощування з розплаву, що забезпечує більшу розчинність домішки.

Слід відмітити, що вища концентрація іонів $\text{Cr}_{\text{Cd}}^{2+}$ сприяє практичному використанню кристалів CdTe:Cr у якості активного середовища твердотільних лазерів середнього ІЧ-діапазону та як середовищ для пасивної модуляції добротності, оскільки ефективність роботи таких пристроїв визначається саме інтенсивністю випромінювальних і поглинальних переходів, пов'язаних із цими центрами [47, 210, 211].

Для слабо та помірно легованого CdTe загальноприйнято вважати, що хром є ізовалентною домішкою, яка заміщує катіони в кристалічній ґратці CdTe. Хром у вузлах катіонної підґратки в основному електронному стані з конфігурацією $3d^4$ перебуває в електрично нейтральному зарядовому стані $\text{Cr}_{\text{Cd}}^{2+}$, а тому не може бути джерелом випадкового флуктуаційного електричного поля. Проте концентрації $N_{\text{Cr}_{\text{Cd}}^{2+}}$, розраховані за допомогою рівняння (4.18) та наведені у табл. 4.1, виявилися приблизно у 2–3 рази нижчими за концентрацію розчинених атомів хрому, визначену методом ВІМС. Це свідчить про те, що лише частина атомів домішки вбудовується в катіонні вузли ґратки у формі іонів заміщення. Частина замісних іонів хрому може перебувати в інших можливих електронних конфігураціях: у конфігурації $3d^3$, що відповідає донорному стану $\text{Cr}_{\text{Cd}}^{3+}$, та у конфігурації $3d^5$, що реалізує акцепторний стан $\text{Cr}_{\text{Cd}}^{+}$ [27]. Наявність одновалентного хрому в CdTe була підтверджена на основі аналізу результатів досліджень фото-ЕПР та комбінованих рамановських–ЕПР-вимірювань [88, 217]. Тривалентні центри раніше були виявлені в досліджуваних кристалах за допомогою традиційного методу ЕПР [218]. Для пояснення зменшення

ферромагнетизму у вирощених методом сублімації кристалах $\text{Cd}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Te}$ зі зростанням значення x Рігана Бегам та співавтори [12] припустили, що частина іонів Cr займає міжвузлові позиції. Це також може бути однією з причин спостережуваної значної різниці між загальним вмістом домішки та величиною $N_{\text{Cr}^{2+}}$. Крім домішкових центрів хрому, істотний внесок у формування випадкового флуктуаційного електричного поля в досліджуваних зразках, ймовірно, роблять також власні іонізовані точкові дефекти CdTe та дефектні комплекси, утворені за їх участю.

Досліджувані кристали були вирощені в умовах надлишку телуру. Хоча роботи з моделювання власних дефектів у CdTe:Cr наразі відсутні, *ab initio* розрахунки для CdTe передбачають, що за низького парціального тиску кадмію основними точковими дефектами є однократно (V_{Cd}^-) та двократно (V_{Cd}^{2-}) іонізовані вакансії кадмію, а також антиструктурні дефекти (Te_{Cd}^+ і $\text{Te}_{\text{Cd}}^{2+}$), що узгоджується з експериментальними даними [219–221]. Їхня концентрація, залежно від режиму післяростового охолодження, може перевищувати 10^{18} см^{-3} , а за присутності пов'язаних із хромом домішкових дефектів – бути ще вищою через необхідність компенсації їхнього заряду. Крім того, нещодавні розрахунки в межах теорії функціонала густини показали, що атоми хрому проявляють виражену тенденцію до утворення комплексів з більшістю власних точкових дефектів [222]. Унаслідок цього концентрація ізольованих атомів хрому, вбудованих у кристалічну ґратку CdTe, може істотно зменшуватися. Для умов росту із пари, збагаченої телуrom, найстабільнішими є комплекси $\text{Cr}_{\text{Cd}}\text{-}V_{\text{Cd}}$, $\text{Cr}_{\text{Cd}}\text{-Te}_i$, і $\text{Cr}_{\text{Cd}}\text{-Te}_{\text{Cd}}$, де Te_i позначає міжвузлові атоми телуру.

Верхня межа концентрації домішкових центрів визначається розчинністю хрому в CdTe, тоді як нижня межа сумарної концентрації заряджених точкових дефектів має визначатися умовою сильного легування $Na_B^3 > 1$, яка дає значення $8,05 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ для цієї сполуки.

4.1.3. Вплив легування на оптичну прозорість монокристалів CdTe:Cr в середній та далекій інфрачервоній області спектра.

Для легованих напівпровідників значне зацікавлення викликає область їх оптичної прозорості. На рис. 4.3, *а* наведено спектри пропускання за кімнатної температури в області прозорості телуриду кадмію для тих самих зразків CdTe:Cr, що й на рис. 4.1, а також для високоомного та низькоомного нелегованих кристалів [116]. Для порівняння наведено також теоретичну граничну криву пропускання CdTe, розраховану за співвідношенням [195]:

$$T_{\max} = \frac{(1 - R)^2}{1 - R^2} \quad (4.19)$$

Як видно з рис. 4.3, *а*, спектр пропускання високоомного нелегованого зразка практично відповідає теоретичній межі, тоді як для низькоомного кристалу пропускання поступово зменшується зі збільшенням довжини хвилі.

Криві залежностей $T(\lambda)$ для легованих хромом зразків починаються з довгохвильового крила внутрішньоцентрової смуги поглинання, розглянутої у попередньому пункті. Із подальшим збільшенням довжини хвилі оптична прозорість кристалу з номінальним вмістом Cr 0,5 ат.% зростає до значення, яке навіть дещо перевищує теоретичну межу. Це може бути пов'язано зі зміною оптичних сталих CdTe внаслідок високої концентрації домішки. Спектри пропускання кристалів із номінальним вмістом Cr 2,5 і 5 ат.% розташовані істотно нижче, ніж спектри високоомного нелегованого та менш легованого зразків у всьому дослідженому діапазоні довжин хвиль. Після початкового різкого зростання пропускання вони характеризуються поступовим монотонним спаданням зі збільшенням довжини хвилі. У деяких зразках виявлено широку смугу поглинання з максимумом близько 6 мкм (верхня крива на рис. 4.3, *б*), яку, згідно з [223], можна пов'язати із внутрішньоцентровим переходом у замісних іонах $\text{Cr}_{\text{Cd}}^{3+}$.

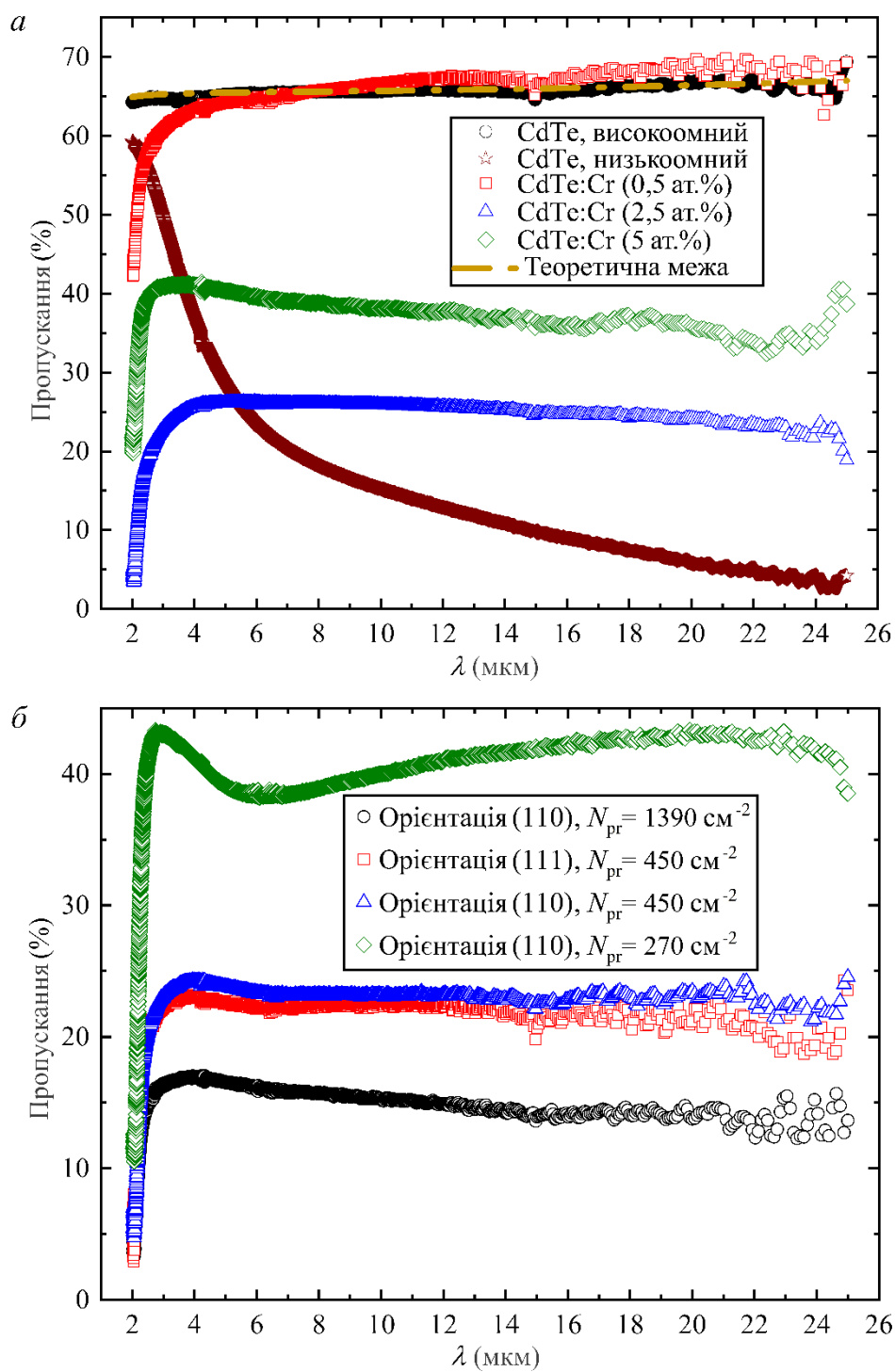


Рис. 4.3. Типові спектри пропускання за кімнатної температури для кристалів CdTe і CdTe:Cr, вирощених із парової фази (а); пропускання зразків CdTe:Cr із номінальним вмістом Cr 2,5 ат.% і різною густиною пластинчастих преципітатів N_{pr} (б) [116].

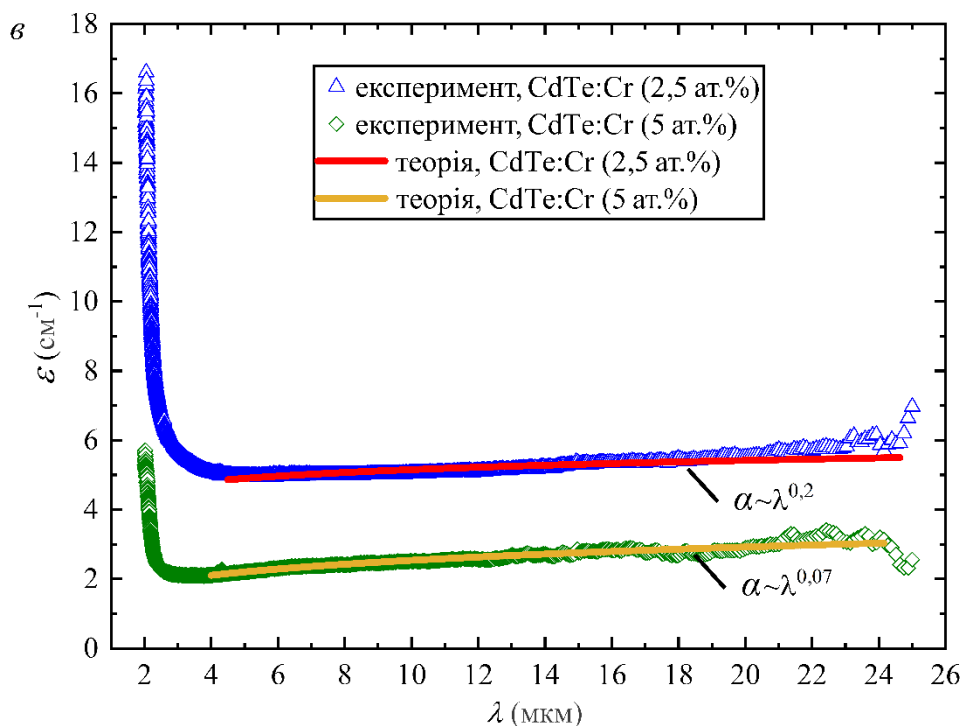


Рис. 4.3 (продовження). Спектри екстинкції, розраховані за спектрами пропускання зразків із номінальним вмістом Cr 2,5 і 5 ат.%, наведеними на рис. 4, а (в) [116].

У середньому та далекому інфрачервоному діапазоні залежність оптичної екстинкції від концентрації домішки має такий самий характер, як і в ближній ІЧ-області: максимальна екстинкція спостерігається для зразків із середнім рівнем легування. Водночас пропускання окремих кристалів із середнім та найвищим вмістом Cr істотно варіює, подібно до густини й розмірів наявних у них преципітатів. Загалом, зі збільшенням концентрації та розмірів преципітатів оптична прозорість кристалів зменшується. На рис. 4.3, б наведено спектри пропускання зразків із номінальним вмістом 2,5 ат.% Cr, що характеризуються різною концентрацією преципітатів N_{pr} . Для поверхонь з кристалографічними орієнтаціями $\{110\}$ та $\{111\}$ одного й того самого зразка відмінності в пропусканні були незначними.

На рис. 4.3, в наведено дисперсійні залежності коефіцієнта екстинкції, розрахованого для зразків із середнім і найвищим рівнями легування з відповідних експериментальних кривих рис. 4.3, а із використанням рівності (4.3). Для довжин хвиль, більших за ті, де домінує пов'язане з центрами $\text{Cr}_{\text{Cd}}^{2+}$ поглинання, спостерігається зростання коефіцієнта екстинкції зі збільшенням довжини хвилі.

Подібна залежність неодноразово спостерігалася для низькоомних кристалів CdTe та CdZnTe [224–227] і зазвичай пояснюється поглинанням вільними носіями заряду. На основі квантової теорії поглинання в невироджених полярних напівпровідниках Єнсен (Jensen) довів, що для n-CdTe коефіцієнт поглинання підпорядковується залежності $\alpha \sim \lambda^3$ у випадку розсіяння вільних електронів на полярних оптичних фононах та залежності $\alpha \sim \lambda^4$ у разі їх розсіяння на іонізованих домішках [225]. Що стосується поглинання вільними носіями у CdTe р-типу провідності, то воно переважно визначається переходами між підзонами важких і легких дірок валентної зони [113, 222, 224, 226] і в першому наближенні описується залежністю $\alpha \sim \lambda$. Проте наведені на рис. 4.3, в залежності $\varepsilon(\lambda)$ є значно пологішими і не можуть бути задовільно описані степеневим законом.

Понад те, питомий опір усіх досліджуваних кристалів перевищує 10^4 Ом·см. Тому концентрація вільних носіїв заряду в них є надто низькою, щоб пояснити спостережуваний рівень оптичної екстинкції механізмом поглинання на вільних носіях. Для порівняння на рис. 4.3, а наведено спектр пропускання нелегованого кристалу CdTe з питомим опором $\rho = 10$ Ом·см. У роботі [113] цей спектр було пояснено та чисельно апроксимовано в межах теорії внутрішньозонних переходів між підзонами валентної зони.

Враховуючи кореляцію між концентрацією та розмірами пластинчастих преципітатів Cr_3Te_4 і пропусканням зразків, можна стверджувати, що саме цей тип дефектів є основною причиною зниження оптичної прозорості кристалів із номінальним вмістом Cr 2,5 та 5 ат.% у середньому та далекому інфрачервоному діапазонах. Оптична екстинкція, зумовлена частинками вторинної фази такої форми в кристалах CdTe, дотепер не описувалася в літературі. Класична теорія Мі та її модифікації, які зазвичай використовують для пояснення розсіяння світла на преципітатах сферичної або близької до неї форми в кристалічній матриці, не забезпечують адекватного опису цього явища. Опис розсіяння та поглинання світла ансамблем плоских частинок є складною фундаментальною задачею, для якої в загальному випадку відсутній аналітичний розв'язок [213]. Тому нижче наведено

лише якісні міркування щодо механізмів екстинкції в кристалах CdTe:Cr унаслідок присутності пластинчастих преципітатів Cr_3Te_4 , що ґрунтуються на теорії розсіяння світла великими частинками [212].

ІЧ-випромінювання, що падає на пластинчасті преципітати, частково розсіюється їхніми поверхнями, а частково поглинається всередині частинок. Частка енергії падаючого випромінювання, яка розсіюється і поглинається преципітатами в кристалі, залежить від їхнього геометричного перерізу (площі геометричної тіні) σ_G , що визначається латеральними розмірами частинок, їхньою товщиною, шорсткістю поверхні, густиною преципітатів, а також оптичними константами Cr_3Te_4 , які є невідомими. Розрахунки для плоскої ідеально відбиваючої частинки, виконані на основі принципу Бабіне, показують, що за характерного розміру частинки, більшого за довжину хвилі, та нормального падіння випромінювання на її поверхню повний переріз екстинкції становить приблизно $2\sigma_G$ [212].

Геометричний переріз залежить від кута падіння випромінювання на поверхню преципітатів, який визначається кристалографічною орієнтацією зразка. Як впливає з кристалографічних співвідношень у ґратці CdTe, для зразків з орієнтацією поверхні $\{111\}$ падаючий ІЧ-промінь є перпендикулярним до поверхні преципітатів, розташованих у кожній четвертій площині цього типу, тоді як на поверхню преципітатів в інших площинах $\{111\}$ він падає під кутом $70^\circ 32'$. Для зразків з орієнтацією поверхні $\{110\}$ кут падіння становить $35^\circ 16'$ для преципітатів, розташованих у половині площин типу $\{111\}$, тоді як для іншої половини цих площин промінь поширюється паралельно поверхні преципітатів.

Прості геометричні розрахунки показують, що середнє значення σ_G для зразків з поверхнями $\{110\}$ має бути приблизно на 20 % меншим. Однак, як видно з рис. 4.3, б, для середньолегованого матеріалу, різниця у пропусканні між цими двома орієнтаціями є не настільки суттєвою. Очевидно, що теорія розсіяння на великих частинках не дозволяє кількісно описати отримані експериментальні результати. Зокрема, вона непридатна для випадку, коли кут падіння наближається до 90° і ІЧ-випромінювання потрапляє на торець пластинчастих преципітатів нанометрової товщини, що відповідає описаній вище ситуації для зразків з орієнтацією $\{110\}$. Крім

того, оскільки система преципітатів Cr_3Te_4 в матриці CdTe є кристалографічно упорядкованою, необхідно враховувати інтерференційні ефекти. Нарешті, для щільного масиву планарних дефектів, що спостерігається в досліджуваних зразках, не можна нехтувати багаторазовим розсіюванням.

Як правило, концентрації преципітатів Cr_3Te_4 та к іонів $\text{Cr}_{\text{Cd}}^{2+}$ є вищими в кристалах, вирощених із шихти з номінальним вмістом Cr 2,5 ат.%, ніж у кристалах із 5 ат.% Cr . Такий результат повністю узгоджується з даними ВІМС-вимірювань. Його можна пояснити гетеруванням атомів Cr включеннями телуру, які формуються в найбільш сильно легованих кристалах унаслідок переходу від двофазного (“тверда фаза–пара”) механізму до трьохфазного (“пара–рідина–тверда фаза”) механізму кристалізації [113]. Причиною цього є частковий розклад сполуки Cr_2Te_3 , що використовувалася як джерело легуючої домішки, на суміш телуридів хрому з вищим вмістом хрому, а також елементарних Cr та Te під час сублімації шихти. Найінтенсивніше цей процес відбувається саме для шихти з номінальним вмістом домішки 5 ат.%. Очевидно також, що надлишок Te і Cr в ампулі був недостатнім для росту великих пластинчастих преципітатів Cr_3Te_4 під час вирощування кристалів із шихти, що містила 0,5 ат.% Cr .

4.2. Дослідження змін структури та фазового складу поверхневого шару CdTe під дією імплантації високим флюенсом іонів Cr^+ методом комбінаційного розсіяння світла.

Низький ступінь структурного впорядкування хімічно полірованих поверхонь неімплантованих зразків та його покращення внаслідок видалення верхнього приповерхневого шару під дією іонного бомбардування, виявлені за допомогою електронно-дифракційних методів, були підтверджені результатами раманівської спектроскопії, виконаної за кімнатної температури [117, 140]. Отримані спектри комбінаційного розсіяння наведено на рис. 4.4.

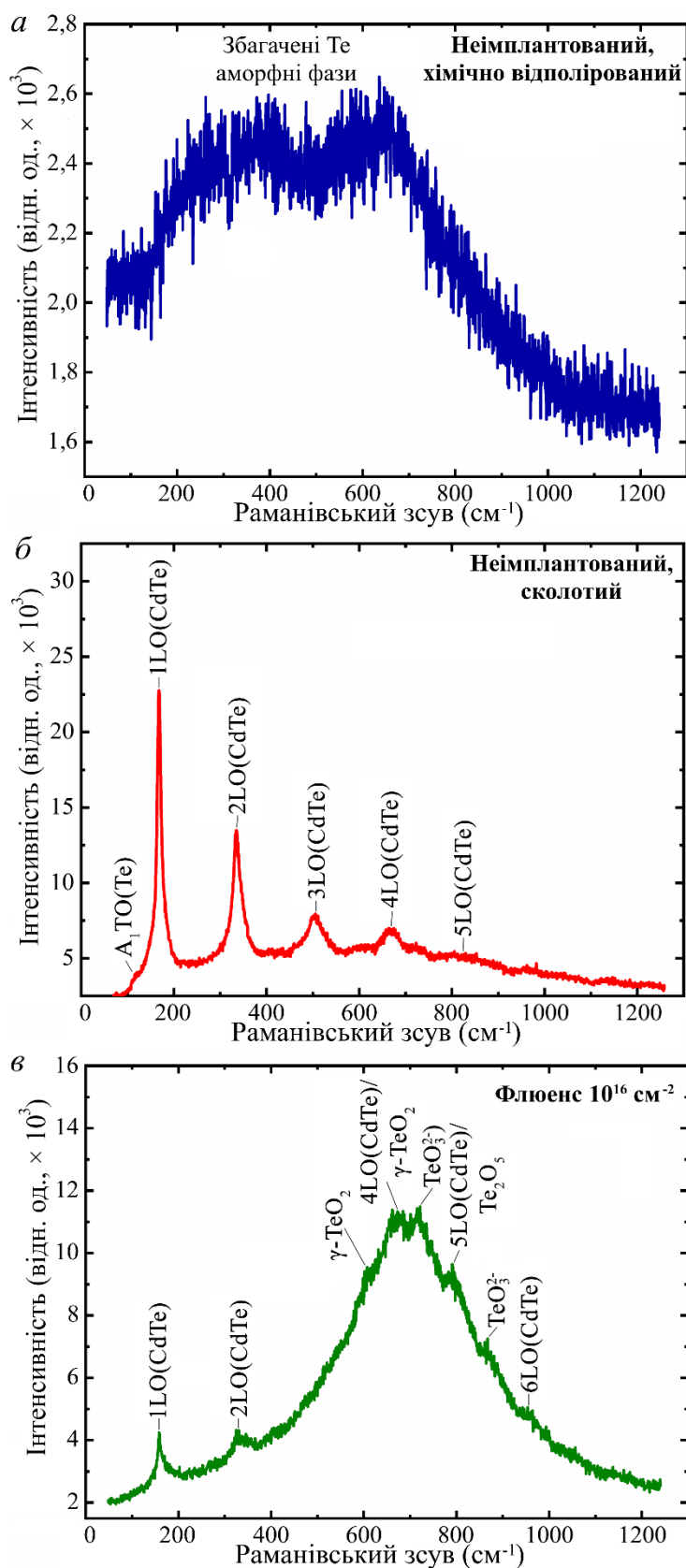


Рис. 4.4. Мікрораманівські спектри поверхонь зразків CdTe з кристалографічною орієнтацією {110}: хіміко-механічно полірований (а); відколений (б); імплантований іонами Cr^+ з енергією 500 кеВ і флюенсом 10^{16} cm^{-2} (в) [117].

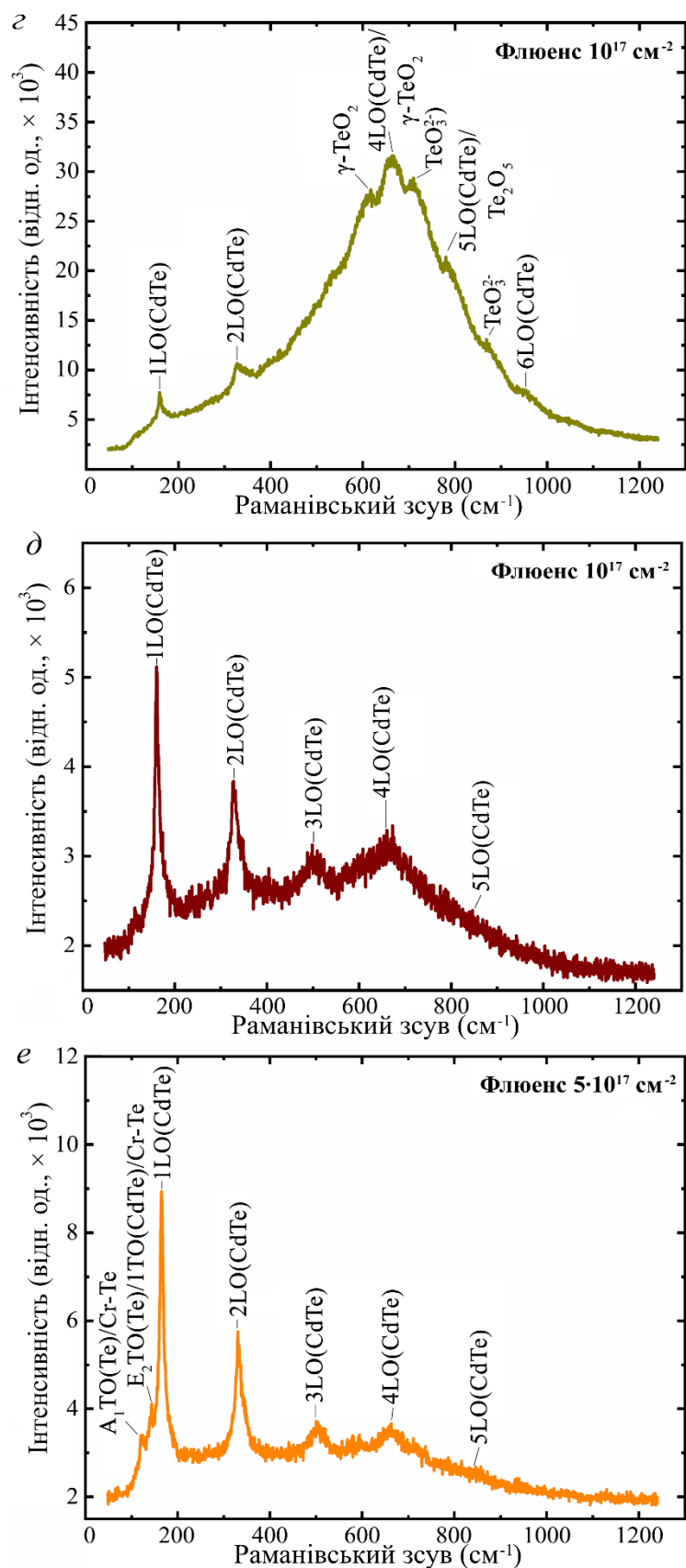


Рис. 4.4 (продовження). Мікрораманівські спектри поверхонь зразків CdTe з кристалографічною орієнтацією $\{110\}$: імпантований іонами Cr^+ з енергією 500 кеВ і флюенсом 10^{16} cm^{-2} 10^{17} cm^{-2} (г, д); флюенсом $5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ (е) [117].

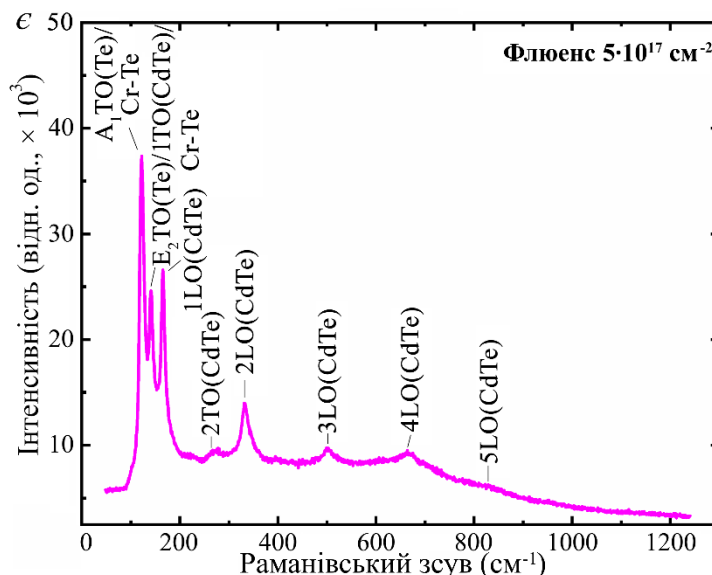


Рис. 4.4 (продовження). Мікрораманівські спектри поверхонь зразків CdTe з кристаліграфічною орієнтацією {110}: імплантований іонами Cr⁺ з енергією 500 кеВ і флюенсом $5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ (ϵ) [117].

Мікрораманівський спектр вихідного зразка (рис. 4.4, а) характеризується інтенсивним фоном, який поступово зменшується зі збільшенням величини раманівського зсуву. На цьому фоні спостерігаються дві широкі, слабо структуровані смуги з істотним взаємним перекриттям, максимумами яких розташовані поблизу 350 та 650 см^{-1} . Відомо, що широкі смуги є характерною особливістю спектрів комбінаційного розсіяння аморфних і склоподібних матеріалів через відсутність у них далекого трансляційного порядку та відповідної оберненої ґратки [228]. У літературі повідомлялося, що поява широких коливальних смуг у цьому діапазоні хвильових чисел [229–231], які маскують фононні особливості, характерні для кристалічного CdTe, пов'язана із утворенням склоподібних фаз діоксиду телуру TeO₂.

Для порівняння на рис. 4.4, б наведено спектр комбінаційного розсіяння, отриманий від поверхні сколу з орієнтацією (110) того самого монокристалу CdTe. На відміну від хімічно полірованої поверхні, він демонструє характерну для CdTe серію ліній поздовжніх оптичних (LO) фононів [232, 233], включаючи багатофононні LO-лінії аж до 5-го порядку. Наявність у спектрі LO-фононних повторів високих порядків вказує на тривалий час життя фононів, низький рівень структурних порушень і високу кристалічну досконалість поверхні сколу.

Для кількісного аналізу спектра та розділення внесків окремих коливальних мод було виконано його розклад на складові лінії. Для цього від спектру віднімали фонову складову, описану поліномом другого порядку. Як показано на рис. 4.5, *a* після такої обробки спектр добре апроксимується сумою лоренцівських функцій, що відповідають окремим LO-модам CdTe, а також слабкою лінією поблизу 120 см^{-1} , яка відповідає фону симетрії E_2 тригональної модифікації телуру [234, 235].

У спектрі комбінаційного розсіяння зразка, імплантованого іонами Cr^+ з флюенсом 10^{16} см^{-2} , спостерігається широка смуга з максимумом поблизу 700 см^{-1} , на фоні якої можна виокремити декілька спектральних компонентів (рис. 4.4, *в*). Компоненти з максимумами поблизу 159 та 330 см^{-1} можна віднести до однофононої (1LO) та двофононої (2LO) мод поздовжніх оптичних фононів CdTe відповідно. Проте положення лінії 1LO виявляється зміщеним на $7\text{--}8\text{ см}^{-1}$ у бік менших хвильових чисел порівняно з її типовим положенням для цієї сполуки. Подібне, хоча й слабше виражене, червоне зміщення спостерігалось в роботі [236] для монокристалів CdTe зі збагаченим телуrom приповерхневим шаром, сформованим унаслідок опромінення рубіновим лазером. Одним із можливих пояснень такого зміщення є наявність на поверхні зразка фази парателуру ($\alpha\text{-TeO}_2$). Відповідна коливальна мода симетрії A_1 з частотою $148\text{--}150\text{ см}^{-1}$ [237, 238] окремо не проявляється, проте може робити внесок у формування вираженого низькочастотного крила лінії 1LO.

Домінуючий дублет, що спостерігається у високочастотній області спектра, найімовірніше пов'язаний із наявністю оксидів телуру. Хоча перший його максимум, розташований поблизу 675 см^{-1} , близький за положенням до чотирифононої LO-моди (4LO) CdTe, трифононна мода (3LO) у нижньочастотній області спектра не проявляється. Тому більш обґрунтованою видається інтерпретація цього піка як E-моди валентних коливань у фазі $\gamma\text{-TeO}_2$ [229, 231]. На користь такого припущення свідчить також наявність плеча поблизу 610 см^{-1} , характерного для цієї метастабільної поліморфної модифікації. Другий максимум дублету, розташований поблизу 725 см^{-1} , зазвичай пов'язують із симетричним валентним коливанням $\nu_1(A_1)$ тригональних пірамід TeO_3^{2-} у сполуці CdTeO_3 [239–241].

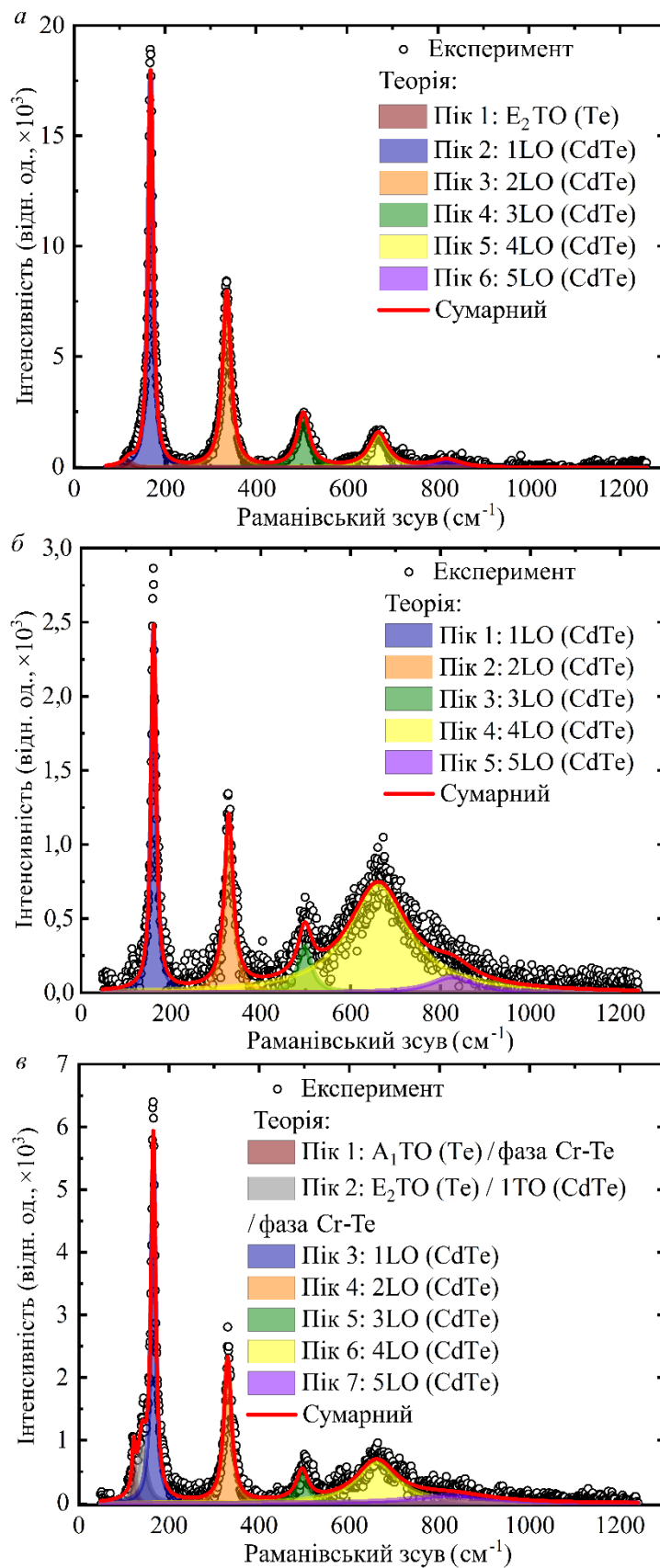


Рис. 4.5. Розклад експериментальних спектрів комбінаційного розсіяння на лоренцівські компоненти після віднімання поліноміального фону. Рисунки 4.5, *a*, *b*, *v* відповідають спектрам, наведеним на рис. 4.4, *б*, *д*, *е* та *ж* відповідно [117].

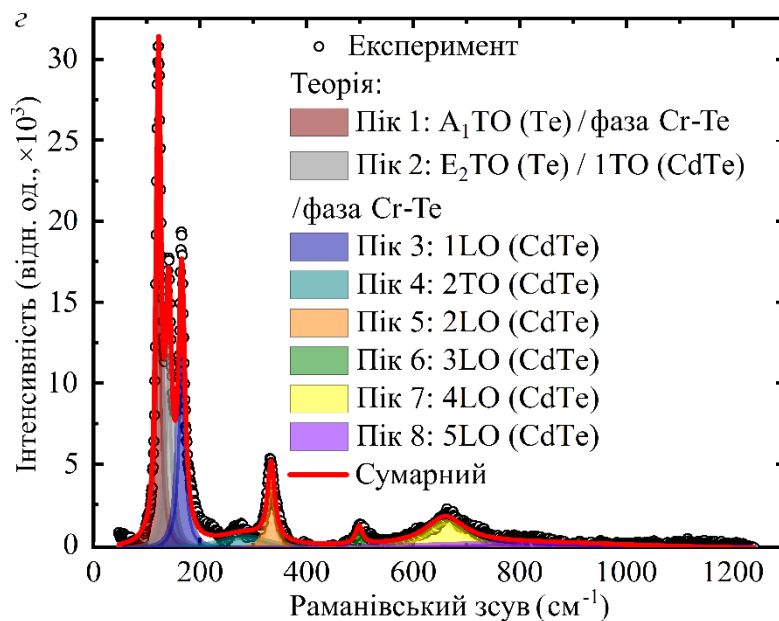


Рис. 4.5 (продовження). Розклад експериментальних спектрів комбінаційного розсіяння на лоренцівські компоненти після віднімання поліноміального фону.

Рисунок 4.5, *г* відповідає спектру, наведеному на рис. 4.4, *ж* [117].

Пік поблизу 790 см^{-1} на рис. 4.4, *в* можна ідентифікувати як асиметричну А-моду оксиду телуру Te_2O_5 [242], яка формує найінтенсивнішу лінію в раманівському спектрі цієї сполуки, хоча його положення також близьке до п'ятифононої LO-моди (5LO) CdTe. Слабке плече поблизу 870 см^{-1} не вдається однозначно ідентифікувати через недостатню кількість наявних експериментальних даних. Повідомлялося, що у цій спектральній області після відпалу тонких плівок CdTe за температури $550\text{ }^\circ\text{C}$ з'являються інтенсивні лінії, пов'язані з валентними коливаннями пірамід TeO_3^{2-} сполуки CdTeO_3 , яка утворилася внаслідок окислення зразка [241]. Особливість поблизу 940 см^{-1} , найімовірніше, відповідає шестифононній LO-моді (6LO) CdTe.

Збільшення флюенсу імплантації до 10^{17} см^{-2} призводить до появи двох різних типів раманівських спектрів. Перший із них нагадує спектри, отримані за менших флюенсів, проте характеризується більш вираженими індивідуальними спектральними компонентами. Зокрема, у спектрі, наведеному на рис. 4.4, *г*, лінії, пов'язані з оксидами телуру, поблизу 610 та 790 см^{-1} проявляються у вигляді окремих піків, а плечі на основній смузі розрізняються значно чіткіше. Такі спектри свідчать про наявність частково розупорядкованого приповерхневого шару, збагаченого

оксидами телуру, який сформувався під час хіміко-механічного полірування і не був повністю видалений унаслідок бомбардування іонами Cr^+ .

Другий тип виявляє значну подібність зі спектрами, отриманими зі сколотих поверхонь CdTe. Як показано на рис. 4.5, *д*, такі спектри задовільно описуються сумою лоренцівських функцій, що відповідають першим п'ятьом LO-модам CdTe. Основними відмінностями є відсутність пов'язаної з телуром лінії поблизу 120 см^{-1} , а також аномально великі інтенсивність і ширина смуги, пов'язаної з чотирифоновною LO-модом (4LO). Найімовірніше, ця смуга формується внаслідок перекриття лінії 4LO із залишковою широкою смугою, пов'язаною з дефектами, описаними вище.

Логічно припустити, що поверхні, для яких спостерігаються спектри другого типу, відповідають областям, де аморфний окислений шар значною мірою видалений унаслідок іонного бомбардування. Таким чином, результати досліджень комбінаційного розсіяння узгоджуються з даними ДПЕВ і свідчать про неоднакову товщину пошкодженого приповерхневого шару на різних ділянках поверхні зразків, сформованого внаслідок хімічного полірування.

У спектрах зразків, імплантованих з найбільшим флюенсом, наведених на рис. 4.4, *е*, з довгохвильового боку домінуючої лінії 1LO з'являються два додаткові спектральні компоненти. Їхні максимуми, визначені шляхом апроксимації лоренцівськими функціями, розташовані при $121,8$ та $140,3\text{ см}^{-1}$ (рис. 4.5, *в*). Такі лінії часто спостерігаються у раманівських спектрах кристалів і плівок CdTe, збагачених телуром. Зазвичай їх пов'язують із модами $A_1\text{TO}$ та $E_2\text{TO}$ кристалічного телуру, які виникають унаслідок утворення преципітатів або приповерхневого шару телуру [234, 243]. Водночас добре відомо, що перша поперечна оптична фоновна мода (1TO) CdTe також формує лінію поблизу 140 см^{-1} [233, 234, 244].

На рис. 4.4, *ж* наведено спектр іншого зразка, імплантованого іонами Cr^+ з флюенсом $5 \cdot 10^{17}\text{ см}^{-2}$, а на рис. 4.5, *з* – результат його розкладу на лоренцівські компоненти. Окрім суттєвого зростання інтенсивності розглянутих вище ліній, у спектрі з'являється слабка, але добре помітна смуга поблизу 280 см^{-1} , яку можна ототожнити з двофоновною поперечною оптичною модом (2TO) CdTe [245]. Її наявність є додатковою ознакою внеску поперечних оптичних коливань у формування

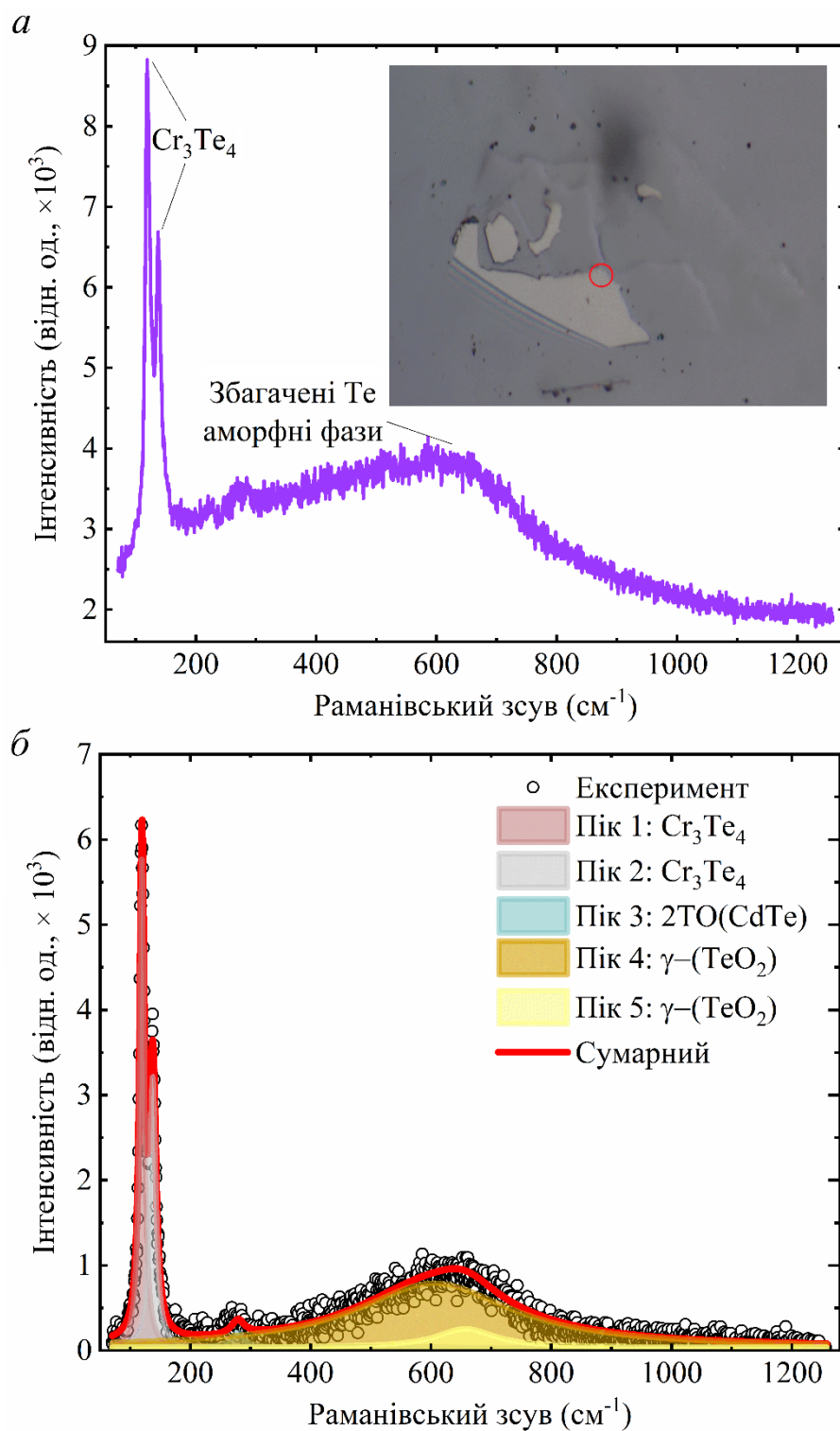


Рис. 4.6. Мікрораманівський спектр (*a*) пластинчастого преципітату Cr_3Te_4 , оптичне зображення якого показано на вставці, та представлення спектру у вигляді суми лоренцівських ліній (*б*). Область збудження обведена червоним колом на вставці.

загального раманівського спектра. Виявлення ліній, пов'язаних із телуром, узгоджується з результатами рентгенодифракційних досліджень [114], які засвідчили преципітацію цього елемента у досліджуваних кристалах. Проте зазначені спектральні особливості спостерігаються лише для зразків, імплантованих із найбільшим флюенсом, тоді як інтенсивність дифракційних піків телуру є найвищою для вихідних зразків та зразків, імплантованих меншими дозами іонів. Це дає підстави припустити, що у формуванні цих ліній бере участь вторинна фаза, пов'язана з легуючою домішкою. Нещодавно було повідомлено про виявлення лінії за дуже близьких значень раманівського зсуву у спектрах нанопластинок телуридів хрому [246–248].

З метою перевірки цієї гіпотези було виміряно спектри комбінаційного розсіювання зразка з номінальним вмістом Cr 2,5 ат.%, при фокусуванні лазерного променя на пластинчастому преципітаті Cr_3Te_4 . Отриманий спектр наведено на рис. 4.6, *а*, а результати його розкладу на лоренцівські лінії – на рис. 4.6, *б*.

Отримані результати свідчать, що у спектрах преципітату домінують лінії з максимумами поблизу 118,5 та 138 см^{-1} . Їхнє положення є близьким до положення розглядуваних ліній на рис. 4.4, *е* і *ж*, та добре узгоджується з даними, наведеними у [248] для нанопластинок Cr_3Te_4 . Як і для вихідного зразка, спектр якого показано на рис. 4.4, *а*, у спектрі преципітату також присутня широка смуга у діапазоні 500–800 см^{-1} , що свідчить про наявність аморфізованого шару та оксидів телуру, сформованих у результаті хіміко-механічного полірування зразка.

Таким чином, результати раманівських і структурних досліджень, які засвідчили наявність нанопреципітатів Cr_3Te_4 у зразках, імплантованих іонами Cr^+ з флюенсом $5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$, дають підстави пов'язати появу ліній поблизу 121 і 140 см^{-1} у спектрах комбінаційного розсіювання таких зразків із присутністю саме цієї вторинної фази.

4.3. Оптичні дослідження тонких плівок CdTe та ZnO із домішками 3d-елементів.

Спектри поглинання та пропускання тонких плівок, досліджуваних у роботі, реєструвались без відокремлення плівки від підкладки, тому при розрахунках вносились поправки на вклад самої підкладки. Як зазначалося у пункті 2.4, підкладками в проведених дослідженнях слугували скло, сапфір і кварц. Спектральна залежність коефіцієнта поглинання тонких плівок $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ із різним вмістом магнітної домішки при кімнатній температурі наведена на рис. 4.7.

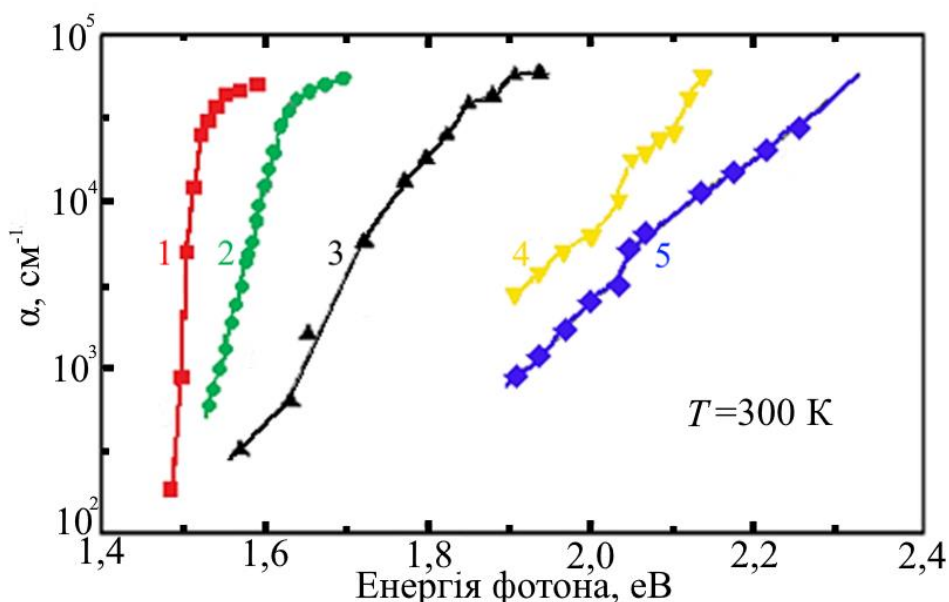


Рис. 4.7. Спектри поглинання плівок $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ з різним змістом Mn за кімнатної температури: 1 – $x = 0$; 2 – $x = 0,05$; 3 – $x = 0,25$; 4 – $x = 0,36$; 5 – $x = 0,5$.

Форма отриманих кривих є типовою для прямозонних напівпровідникових матеріалів, а їхній нахил близький до нахилу краю поглинання тонких монокристалічних зразків. Найкращі результати були отримані для плівок із вмістом мангану до $x \leq 0,30$, осаджених на нагріту до $300\text{ }^\circ\text{C}$ сапфірову підкладку. Зростання концентрації магнітної домішки призводить до розмиття краю поглинання (криві 4 та 5 на рис. 4.7), яке, як і у випадку об'ємних кристалів, зумовлене статистичним розупорядкуванням атомів у твердих розчинах заміщення.

У відповідності з теорією оптичного поглинання у напівпровідниках у випадку прямих дозволених переходів між коефіцієнтом поглинання α та енергією фотонів $h\nu$ має місце наступне співвідношення:

$$\alpha = A(h\nu - E_g)^{1/2}, \quad (4.20)$$

де A – підгоночний параметр.

Коефіцієнт поглинання α обчислюється зі спектрів пропускання за співвідношенням [195]:

$$\alpha = \frac{\ln((1 - R)^2/T)}{d} \quad (4.21)$$

Співвідношення (4.21) використовувалось для визначення ширини забороненої зони E_g отриманих плівок шляхом екстраполяції лінійної ділянки залежності $(\alpha h\nu)^2$ до перетину із віссю енергій фотонів $h\nu$. Отримані результати залежності $E_g(x)$ добре узгоджуються з даними для тонких плівок, отриманими методом молекулярно-променевої епітаксії [249].

При пониженні температури в спектрах поглинання плівок із концентрацією $x < 0,5$ спостерігалась екситонна структура, що дозволило внести корективи в оцінку ширини забороненої зони плівок, використовуючи відоме співвідношення: $E_1 = E_g - E_b$ (де E_1 – енергія основного екситонного переходу для $n = 1$, а E_b – енергія екситонів у об'ємному кристалі, відповідно). Водночас, проведені низькотемпературні дослідження дозволили також встановити лінійний характер залежності положення максимуму екситонної смуги поглинання від концентрації мангану (рис. 4.8), що узгоджується із емпіричним співвідношенням для $1s$ екситонних станів:

$$E_1(x) = (1,631 + 2,042x) \text{ (eV)} \quad (4.22)$$

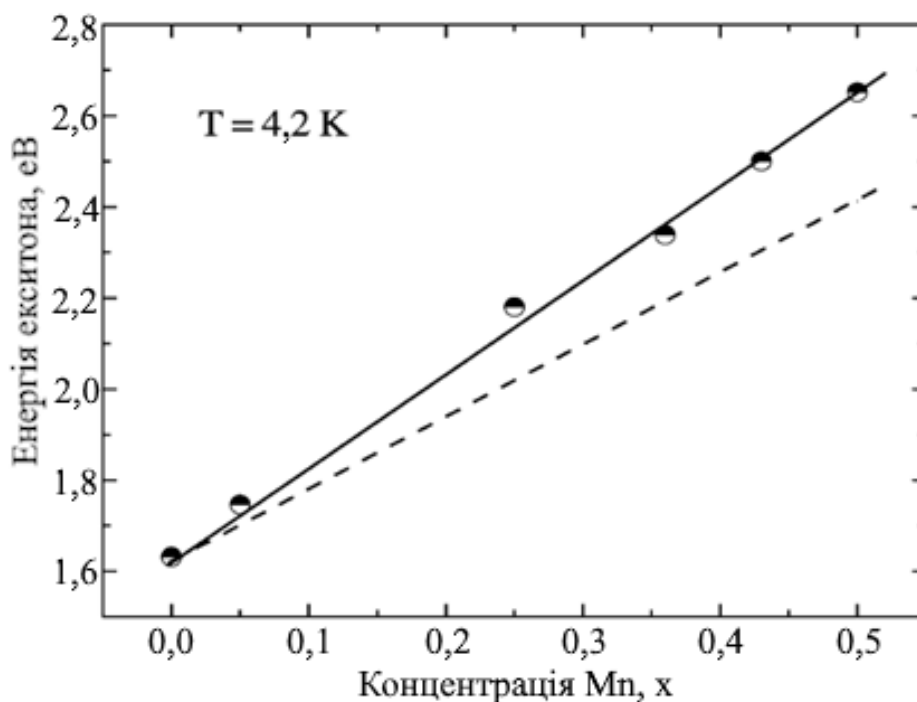


Рис. 4.8. Залежність енергії екситонного максимуму в спектрі поглинання від концентрації мангану для тонких плівок $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ при $T = 4,2$ К. Пунктирною лінією показано залежність для об'ємних кристалів.

Слід зазначити, що отримані нами експериментальні результати залежності $E_g(x)$ дещо відрізняються від даних, повідомлених раніше для монокристалічних зразків $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ авторами роботи [250]. У цій роботі значення E_g/dx становить 1,592 eV при 4,2 К, тоді як за отриманими нами з рівняння (4.22) результатами ця величина дорівнює 2,042 eV при 4,2 К. Таке зростання, на нашу думку, зумовлено проявом квантово-розмірного ефекту, що призводить до короткохвильового зсуву максимуму екситонної смуги поглинання в тонких плівках $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$.

Подібна поведінка в спектрах поглинання спостерігається і для плівок ZnO , легованих манганом. На рис. 4.9 наведено спектри поглинання для $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$, також вирощених методом імпульсної лазерної абляції. Як і для плівок $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$, спостерігається зсув краю поглинання у бік вищих енергій зі зростанням концентрації Mn. Спостережуваний короткохвильовий зсув краю фундаментального поглинання однозначно свідчить про збільшення ширини забороненої зони, зумовлене проявом s , p – d -обмінної взаємодії [250]. Зміна ширини забороненої зони в плівках $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$

пояснюється гібридизацією зонних s - і p -станів ZnO з локалізованими $3d$ -станами іонів Mn^{2+} , унаслідок чого відбувається розщеплення країв зон провідності та валентної зони і, відповідно, збільшення E_g [21].

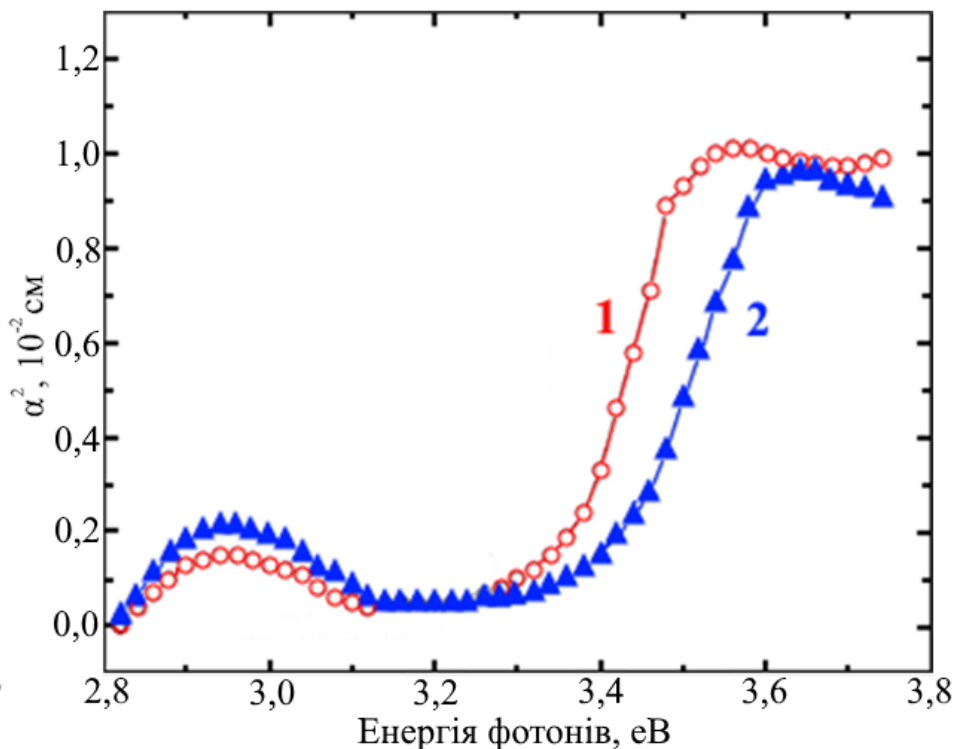


Рис. 4.9. Спектри поглинання плівок $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$, отриманих методом імпульсного лазерного осадження для різних концентрацій мангану: 1 – $x = 0,04$, 2 – $x = 0,08$.

Аналогічно дослідженням плівок на основі телуриду кадмію, ширина забороненої зони плівок $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ визначалась шляхом екстраполяції лінійної ділянки залежності $(\alpha h\nu)^2$ до перетину із віссю енергій фотонів $h\nu$. Визначені таким чином значення E_g становлять 3,26; 3,35 та 3,40 еВ для $x = 0,00$; $x = 0,06$ і $x = 0,1$ відповідно. Встановлена концентраційна залежність $E_g(x)$ описується співвідношенням: $E_g(x) = 3,273 + 1,32x$ (еВ). Необхідно відзначити, що у роботі [251] отримано іншу залежність: $E_g(x) = 3,29 + 3,16x$ (еВ). Дещо більші значення ширини забороненої зони E_g для ZnO , а також зміни E_g зі зміною x автори робіт [252, 253] пов'язують з особливостями технології вирощування оксидних плівок магніторозчинених напівпровідників.

Технологія вирощування плівок магніторозчинених напівпровідників на основі оксиду цинку істотно впливає на їхні структурні та оптичні властивості. Це підтверджується також результатами наших досліджень оптичних спектрів плівок $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ (Me: Mn, Co, Ni), вирощених методом іонно-плазмового напилення. На відміну від плівок, отриманих методом ІЛО, у спектрах цих зразків, крім краю фундаментального поглинання, спостерігається також виражена структура в довгохвильовій області спектра.

Для прикладу, на рис. 4.10 наведено спектри пропускання тонких плівок $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$, отриманих методом іонно-плазмового напилення на скляній підкладці [127, 145]. Як видно з рисунка, власне поглинання спостерігається тільки для зразків із значеннями $x \leq 0,04$.

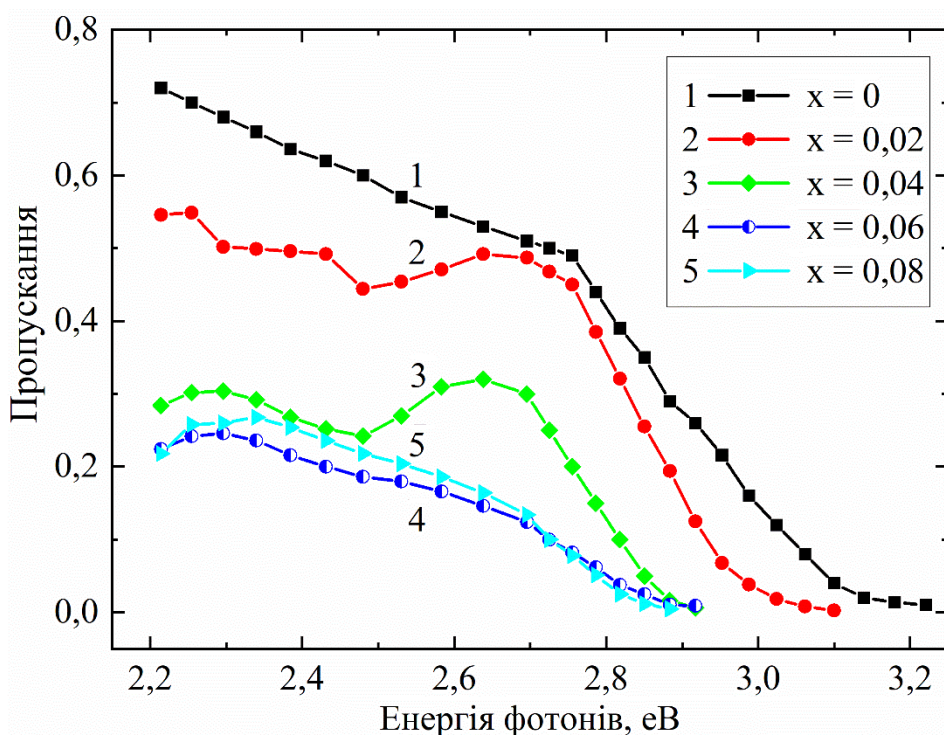


Рис. 4.10. Спектр пропускання тонких плівок $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$, напилених на скляну підкладку іонно-плазмовим методом за температури $T = 300\text{ K}$ [127].

Зі збільшенням концентрації кобальту спостерігаються розмиття краю фундаментального поглинання та його зсув у бік менших енергій, що свідчить про зменшення ширини забороненої зони. Таку поведінку пояснюють $s,p-d$ -обмінною взаємодією між локалізованими $3d$ -станами іонів Co^{2+} і зонними s - та p -станами ZnO .

Внаслідок цього відбуваються протилежно спрямовані зсуви країв зони провідності та валентної зони, що призводять до зменшення ширини забороненої зони E_g [253].

Зростання концентрації кобальту призводить до прояву механізму додаткового поглинання в інтервалі енергії фотонів від 2,50 еВ до 1,65 еВ. Для зразків із вмістом $\text{Co} \leq 6\%$ можна спостерігати смуги поглинання при 568, 616 та 660 нм. Вони пов'язані з внутрішньоцентровими $d-d$ -переходами в тетраедраально координованих іонах Co^{2+} , а саме з електронними переходами ${}^4A_3(F) \rightarrow {}^2E(G)$, ${}^4A_3(F) \rightarrow {}^4T_1(p)$ та ${}^4A_2(F) \rightarrow {}^2A_1(G)$.

Подібна поведінка в довгохвильовій області спектра поглинання спостерігається і для плівок оксиду цинку із домішками нікелю $\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}$ (рис. 4.11) [143, 144]. Виявлені у цій області спектра піки поглинання зумовлені $d-d$ переходами в тетраедраально координованих іонах Ni^{2+} [254]. Це слугує додатковим підтвердженням заміщення іонів Zn^{2+} іонами $3d$ -елементів у кристалічній ґратці ZnO , а також їх перебування у двократно іонізованому зарядовому стані.

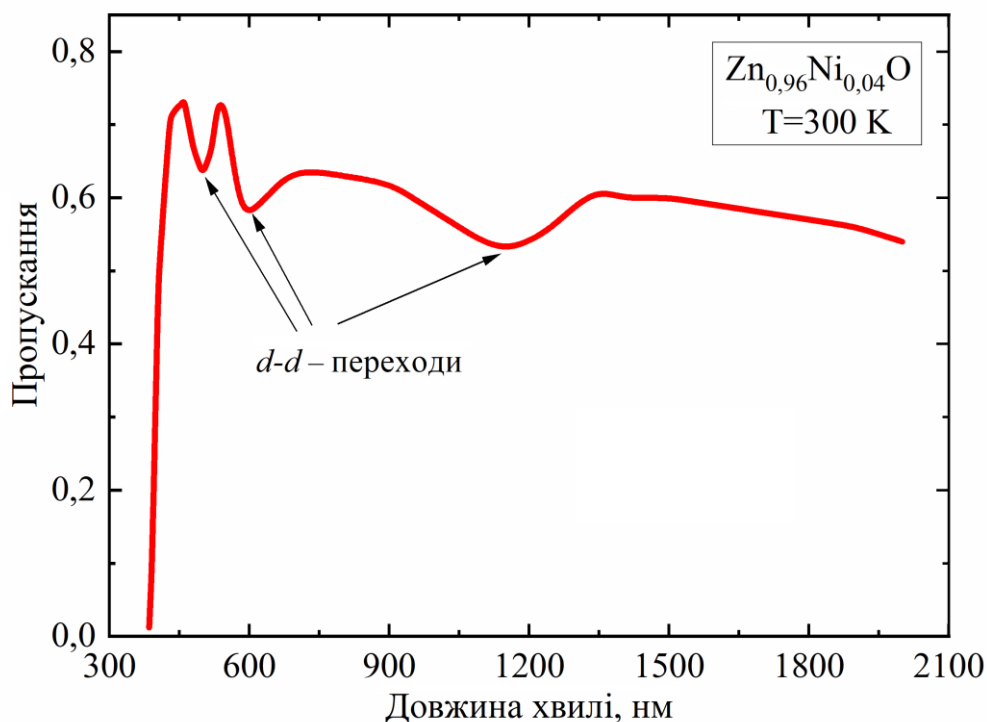


Рис. 4.11. Спектр пропускання тонкої плівки $\text{Zn}_{0.96}\text{Ni}_{0.04}\text{O}$, нанесеної на кварцову підкладку методом іонно-плазмового напилення [143].

Проведені дослідження спектрів пропускання тонких плівок $\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}$ дозволили встановити складну поведінку краю фундаментального поглинання зі зростанням вмісту Ni у кристалічній ґратці оксиду цинку (рис. 4.12) [143, 144]. Зокрема, для складу $\text{Zn}_{0,98}\text{Ni}_{0,02}\text{O}$ ширина забороненої зони порівняно із нелегованим ZnO зростає, а при подальшому зростанні концентрації нікелю — зменшується.

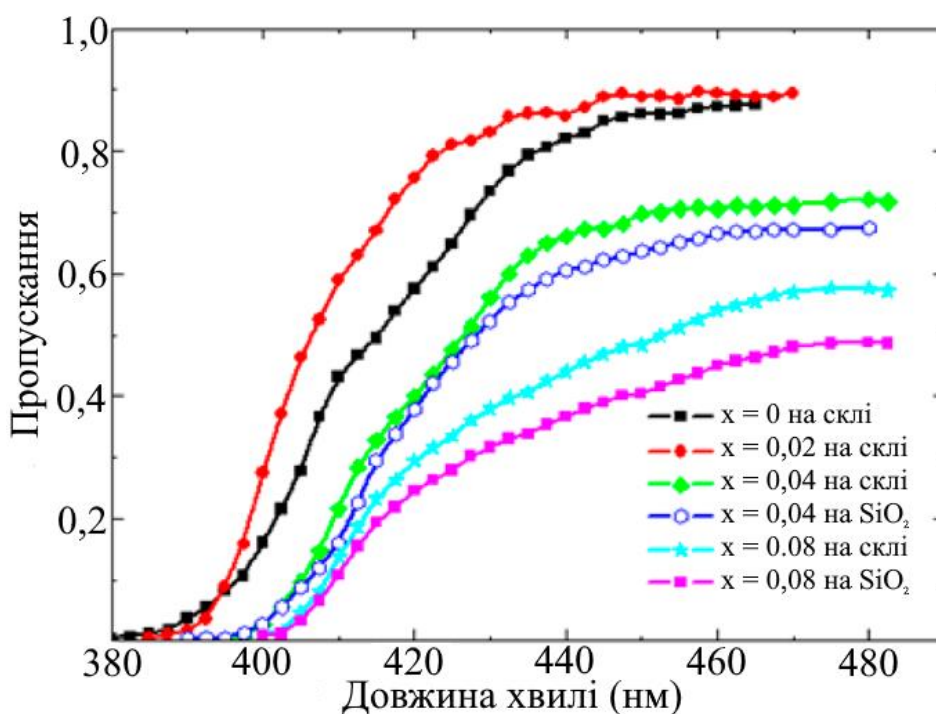


Рис. 4.12. Спектри пропускання тонких плівок $\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}$, напилених на різні підкладки методом іонно-плазмового напилення за кімнатної температури [143].

Проведений аналіз краю власного поглинання з використанням співвідношення (4.21) та подальша екстраполяція лінійної ділянки залежності $(\alpha h\nu)^2$ до перетину з віссю енергій фотонів $h\nu$ дозволили оцінити зміну оптичної ширини забороненої зони зі зміною концентрації домішки $E_g(x)$ (рис. 4.13) [143]. Подібна поведінка концентраційної залежності $E_g(x)$ спостерігалася авторами роботи [255] для нанокластерів $\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}$, отриманих методом співосадження (co-precipitation).

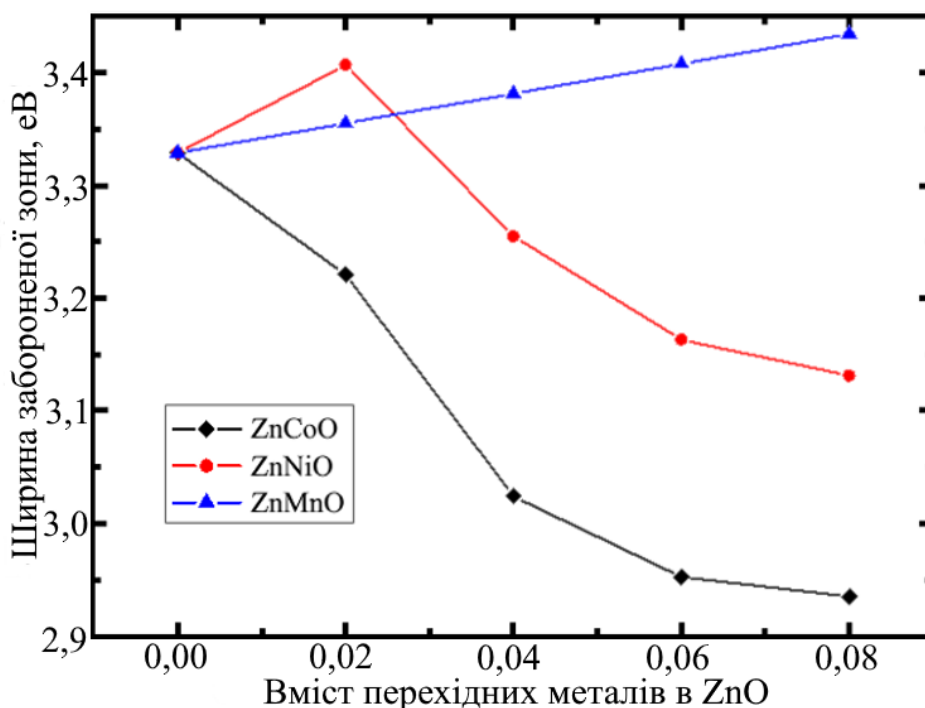


Рис. 4.13. Оптична ширина забороненої зони тонких плівок $Zn_{1-x}Me_xO$ (Me: Mn, Co, Ni) як функція вмісту 3d-елементів (x).

Такий складний характер залежності ширини забороненої зони для отриманих нами методом іонно-плазмового напылення плівок $Zn_{1-x}Ni_xO$ пов'язаний з особливостями їхньої структури. Для плівок із складом до $x = 0,02$ поверхня складається, в основному, із наногранул. Розподіл магнітної домішки в об'ємі кожної з таких гранул та між самими гранулами є нерівномірним. У цьому випадку квантово-розмірний ефект відіграє основну роль у порівнянні з ефектами $s,p-d$ обмінних взаємодій, що й зумовлює короткохвильовий зсув краю поглинання. Подальше збільшення концентрації нікелю призводить до зростання кількості та розмірів конусоподібних формувань, в яких градієнт розподілу магнітних домішок зменшується, а тому $s,p-d$ обмінна взаємодія починає відігравати домінуючу роль, що призводить, як і у випадку плівок $Zn_{1-x}Co_xO$, до зменшення ширини забороненої зони.

4.4. Висновки до розділу 4.

1. Виявлено, що сильне легування монокристалів CdTe хромом під час їх вирощування з парової фази призводить до розмиття експоненціального краю поглинання, зумовленого флуктуаційним електричним полем, створеним випадково розподіленими в кристалічній ґратці CdTe зарядженими точковими дефектами. На основі аналізу краю поглинання в межах моделі сильно легованих напівпровідників Бонча-Бруєвича визначено середню напруженість цього поля та ефективну концентрацію заряджених точкових дефектів.

2. Показано, що спектри оптичної екстинкції кристалів CdTe у ближній інфрачервоній області описуються сумою смуги селективного поглинання, пов'язаної з внутрішньоцентровим переходом у конфігурації $3d^4$ замісних іонів хрому, та ступеневої складової, зумовленої розсіянням світла нанопреципітатами вторинних фаз. Визначено, що концентрація іонів $\text{Cr}_{\text{Cd}}^{2+}$, розрахована за максимумом смуги поглинання, не перевищує половини сумарного вмісту розчиненого хрому, визначеного методом вторинної іонної мас-спектрометрії. Це свідчить про участь атомів домішки у формуванні інших типів точкових дефектів і вторинних фаз.

3. Встановлено, що основним механізмом оптичної екстинкції сильно легованих кристалів CdTe у середній та далекій інфрачервоних областях спектра є розсіяння світла на пластинчастих преципітатах Cr_3Te_4 .

4. Методом раманівської спектроскопії виявлено сильно розупорядкований, частково аморфізований приповерхневий шар, збагачений оксидами телуру, який формується під час хіміко-механічного полірування в розчині бром у суміші етиленгліколю та диметилформаміду, а також поступове видалення цього шару внаслідок імплантації іонами Cr^+ з енергією 500 кеВ зі зростанням флюенсу. У спектрах комбінаційного розсіяння зразків, імплантованих флюенсом $5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ детектовано лінії, пов'язані із формуванням нанопреципітатів Cr_3Te_4 , виявлених у ході структурних досліджень.

5. Методами оптичної спектроскопії з'ясовані особливості спектрів пропускання та поглинання плівок $\text{Zn}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}$ в області краю фундаментального поглинання,

зумовлені проявом $s,p-d$ обмінної взаємодії. На цій основі визначено закономірності зміни ширини забороненої зони залежно від компонентного складу та обмінних взаємодій у тонких плівках оксидних магніторозчинених напівпровідників.

6. У довгохвильовій області поглинання тонких плівок $Zn_{1-x}Me_xO$ (Me: Co, Ni) виявлено структуру поглинання, яка ідентифікується в межах моделі внутрішньоцентрових $d-d$ переходів $3d$ -іонів Co^{2+} і Ni^{2+} .

РОЗДІЛ 5. МАГНІТНІ ВЛАСТИВОСТІ КРИСТАЛІВ CdTe:Cr ТА ПЛІВОК Zn_{1-x}Me_xO (Me: Mn, Co, Ni).

Основною метою легування напівпровідників A^{II}B^{VI} 3d-елементами перехідних металів є створення нових магнітних матеріалів, придатних для практичного застосування. Однак магнетизм у таких системах може бути пов'язаний як із формуванням магніторозчиненого твердого розчину, так і з виділенням вторинних магнітних фаз, тому встановлення природи магнітного впорядкування є одним із ключових завдань дослідження. Для його розв'язання необхідні комплексні дослідження із застосуванням взаємодоповнювальних магнітних методів.

Магнітометричні вимірювання дають змогу визначити тип магнітного впорядкування, основні параметри петлі гістерезису (залишкову намагніченість, коерцитивне поле) та характерні температури магнітних фазових переходів. Магнітно-силова мікроскопія забезпечує локальну візуалізацію розподілу магнітного поля розсіювання та дозволяє встановити його зв'язок із структурними й фазовими неоднорідностями матеріалу. Методи електронного парамагнітного та феромагнітного резонансу є чутливими до локального магнітного оточення магнітних іонів і дають змогу дослідити їхній зарядовий стан, магнітну анізотропію та механізми магнітного впорядкування. Усі вищенаведені методи використовувалися нами у дослідженнях [127, 135, 137–139, 141, 142, 147, 151, 152].

5.1. Магнітометричні дослідження монокристалів CdTe:Cr та зразків CdTe, імплантованих іонами Cr⁺.

Нами було здійснено магнітометричні дослідження кристалів CdTe:Cr з номінальними концентраціями домішки 2,5 і 5 ат. % [137, 147, 151, 152].

На рис. 5.1, а наведено польові залежності намагніченості зразка, виготовленого з монокристалу CdTe:Cr з номінальною концентрацією Cr 5 ат. % у шихті, за

температури $T = 100$ К, а на рис. 5.1, б – залежності за кімнатної температури для того самого зразка. Намагніченість було перераховано на одиницю об'єму зразка.

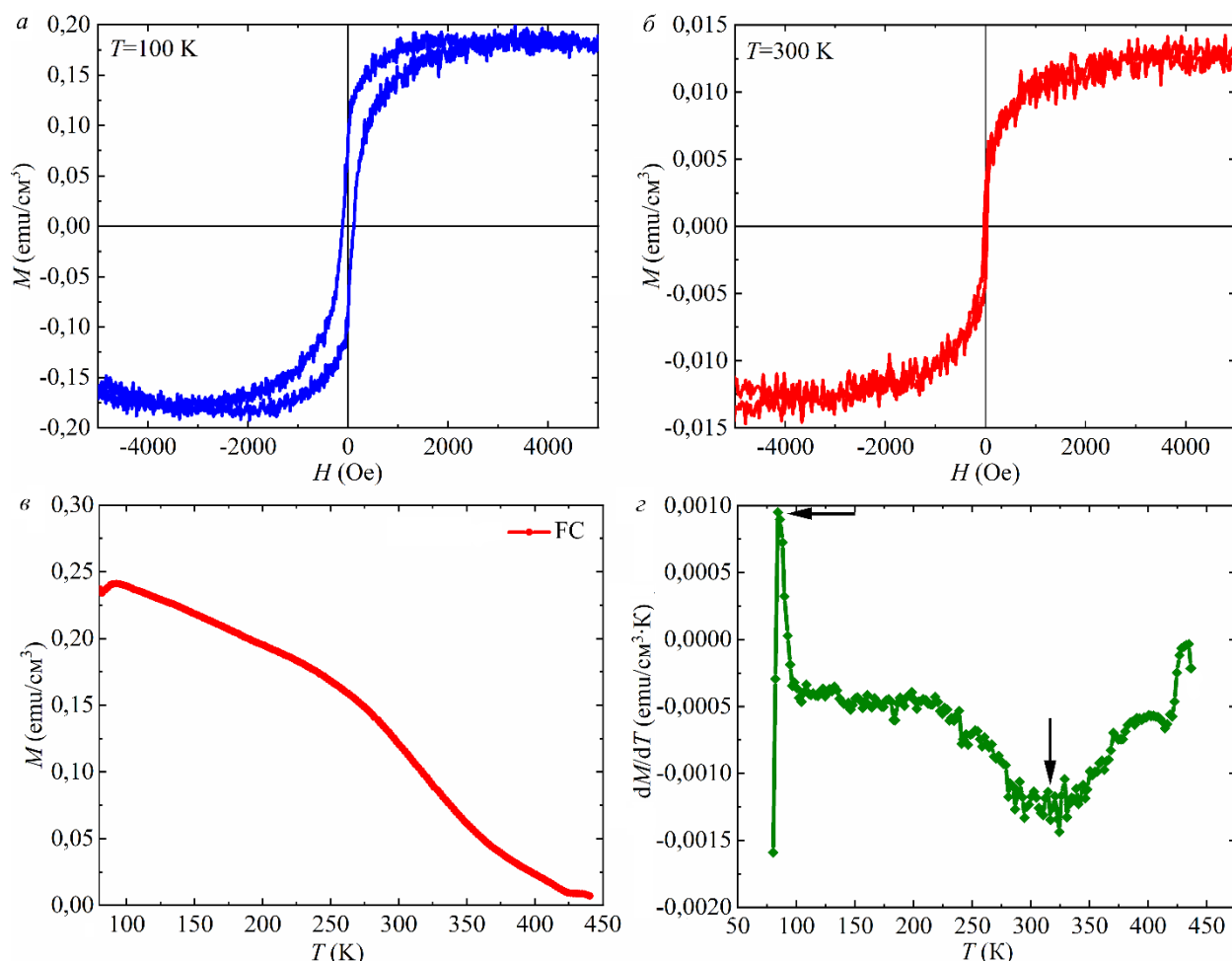


Рис. 5.1. Польові залежності намагніченості зразка CdTe:Cr з номінальним вмістом 5 ат. % Cr за температури $T = 100$ К (а) і $T = 300$ К (б). Температурна залежність намагніченості насичення M_s , отримана в режимі охолодження з прикладеним полем (в) та похідна намагніченості за температурою для того ж зразка (г). Вектор прикладеного магнітного поля розташований у площині $\{111\}$ зразка.

За обох температур спостерігаються чітко виражені петлі магнітного гістерезису. Петлі мають округлу форму та характеризуються малою коерцитивною силою, що є типовою ознакою магнітом'яких матеріалів. Криві намагніченості $M(H)$ досягають насичення вже в полі близько 5 кОе, що вказує на переважання феромагнітного впорядкування у досліджуваних зразках як за низької, так і за кімнатної температури. Проте зі зростанням температури спостерігається зменшення величини

намагніченості насичення (M_s) більш ніж на порядок – від близько $0,18 \text{ етл/см}^3$ при 100 К до близько $0,013 \text{ етл/см}^3$ при 300 К. Залишкова намагніченість (M_r) і коерцитивне поле (H_c) також зменшуються – від близько $0,088 \text{ етл/см}^3$ і 118 Ое при 100 К до близько $0,0038 \text{ етл/см}^3$ і 20 Ое при 300 К відповідно.

Температурну залежність намагніченості насичення $M_s(T)$ отримували в магнітному полі 5 кОе в режимі охолодження в прикладеному полі (FC) в інтервалі температур 80–440 К (рис. 5.1, в). Термомагнітна залежність має немонотонний характер, що є характерним для магнітно-неоднорідних матеріалів.

Для детальнішого аналізу температурної поведінки намагніченості на рис. 5.1, г наведено залежність похідної dM/dT , розраховану за експериментальною термомагнітною залежністю намагніченості насичення. Екстремуми цієї залежності відповідають характерним температурам перебудови магнітного стану досліджуваного матеріалу. Вони показані стрілками на рис. 5.1, г. Зокрема, найбільш виражений мінімум, що спостерігається при $T \approx 320 \text{ К}$, добре узгоджується з температурою Кюрі об'ємних кристалів моноклінної фази Cr_3Te_4 [82, 256]. Окрім того, максимум залежності dM/dT нижче від 100 К може бути пов'язаний із магнітною аномалією Cr_3Te_4 , яку в літературі пояснюють появою антиферомагнітного впорядкування внаслідок конкуренції феромагнітних і антиферомагнітних обмінних взаємодій між іонами Cr^{2+} і Cr^{3+} у цій фазі [256, 257].

Таким чином, аналіз кривої залежності dM/dT добре узгоджується з результатами структурних досліджень, наведеними у розділі 3, які виявили у кристалах CdTe:Cr , вирощених з парової фази, пластинчасті преципітати моноклінної фази Cr_3Te_4 . Вторинні фази, вочевидь, є основними джерелами феромагнітних властивостей досліджуваного матеріалу, хоча внесок магніторозчиненої матриці $\text{Cd}_x\text{Cr}_{1-x}\text{Te}$ у сумарну намагніченість не може бути виключений.

На рис. 5.2 показано температурну залежність оберненої ефективної магнітної сприйнятливості, розрахованої за співвідношенням $\chi_{\text{eff}}^{-1} = H/M$. Апроксимація її високотемпературної ділянки законом Кюрі-Вейса дала значення температури

$\theta_p = 400$ К, близьке до температури Кюрі T_C монокристалів CdTe з концентрацією розчиненого хрому 0,13 ат. %, визначеної у роботі [91].

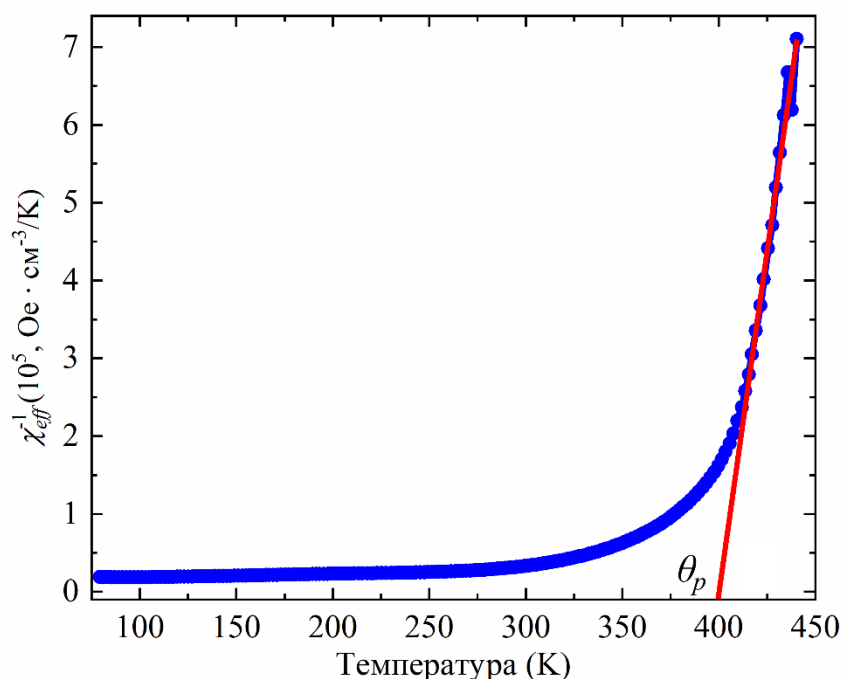


Рис. 5.2. Температурна залежність оберненої ефективної магнітної сприйнятливості, розрахованої за кривою термомагнітної залежності, зображеної на рис. 5.1, в.

З метою кількісної оцінки можливого внеску розчинених у матриці CdTe іонів $\text{Cr}_{\text{Cd}}^{2+}$ у магнітний сигнал було використано їхню концентрацію, визначену за максимумом внутрішньоцентрової смуги поглинання у пункті 4.2. Для номінально найсильніше легованих кристалів вона складає $\approx 1,9 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ (табл. 4.1). При цьому припускалося, що вся намагніченість насичення зразка зумовлена виключно цими іонами. За такого припущення при 100 К магнітний момент, що припадає на один іон, становить близько $10 \mu_B$, що майже утричі перевищує очікуваний локальний магнітний момент замісного атома Cr у CdTe $(3,7\text{-}3,8) \mu_B$, отриманий з допомогою розрахунків у межах теорії функціонала густини (DFT) [63]. Це доводить, що спостережувана намагніченість не може бути зумовлена лише замісними іонами $\text{Cr}_{\text{Cd}}^{2+}$. Проте уже при 300 К аналогічний розрахунок дає значення близько $0,7 \mu_B$ на один іон, що вказує на імовірний істотний внесок магніторозчиненої матриці у сумарну

намагніченість, особливо у діапазоні температур, що перевищують температуру Кюрі фази Cr_3Te_4 .

На рис. 5.3 наведено криві польових залежностей об'ємної намагніченості зразка CdTe , імплантованого іонами Cr^+ з енергією 500 кеВ та флюенсом $5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$, виміряні за температури рідкого азоту (а) та за кімнатної температури (б). Як і для сильнолегованого кристалу CdTe:Cr , вирощеного з парової фази, вони утворюють петлі гістерезису, які за вищих значень поля демонструють тенденцію до насичення, що свідчить про наявність феромагнітного впорядкування в імплантованому приповерхневому шарі. Залишкова намагніченість (M_r) і коерцитивне поле (H_c) також зменшуються з ростом температури.

Водночас величина об'ємної намагніченості за однакових значень прикладеного магнітного поля є значно меншою, ніж у сильнолегованих кристалах CdTe:Cr , вирощених із парової фази. Проте таке безпосереднє порівняння є некоректним, оскільки основна частина магнітного сигналу походить від тонкого приповерхневого імплантованого шару. Ефективний об'єм цього шару було розраховано з урахуванням відомої площі зразка та ефективної товщини імплантованої області, визначеної за профілем розподілу Cr , отриманим методом ВМС у роботі [114]. Значення $V_{\text{ef}} = 1,05 \cdot 10^{-5} \text{ см}^3$ є набагато меншим порівняно з повним об'ємом імплантованого зразка $V = 4,375 \cdot 10^{-2} \text{ см}^3$. Результати перерахунку намагніченості з урахуванням лише ефективного об'єму наведено на рис. 5.3 в і г. Вони, на нашу думку, значно точніше характеризують магнітні властивості власне імплантованого шару.

Згідно з результатами електронно-мікроскопічних досліджень, наведеними у розділі 3, приповерхневий шар зразків CdTe , імплантованих флюенсом $5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ іонів Cr^+ , містить високу концентрацію нанокристалічних преципітатів Cr_3Te_4 . Якщо припустити, що намагніченість зразка M_s зумовлена виключно цією домішковою фазою, то кількість атомів Cr у ній N_{Cr} , яка для цього потрібна може бути знайдена як:

$$N_{\text{Cr}} = n_{\text{Cr}} V_{\text{ef}}, \quad (5.1)$$

де n_{Cr} – концентрація хрому, потрібна для досягнення намагніченості M_s :

$$n_{\text{Cr}} = \frac{M_s}{\mu_{\text{Cr}}}, \quad (5.2)$$

де $\mu_{\text{Cr}} = 3,62\mu_B$ – магнітний момент одного атома Cr у цій фазі [82].

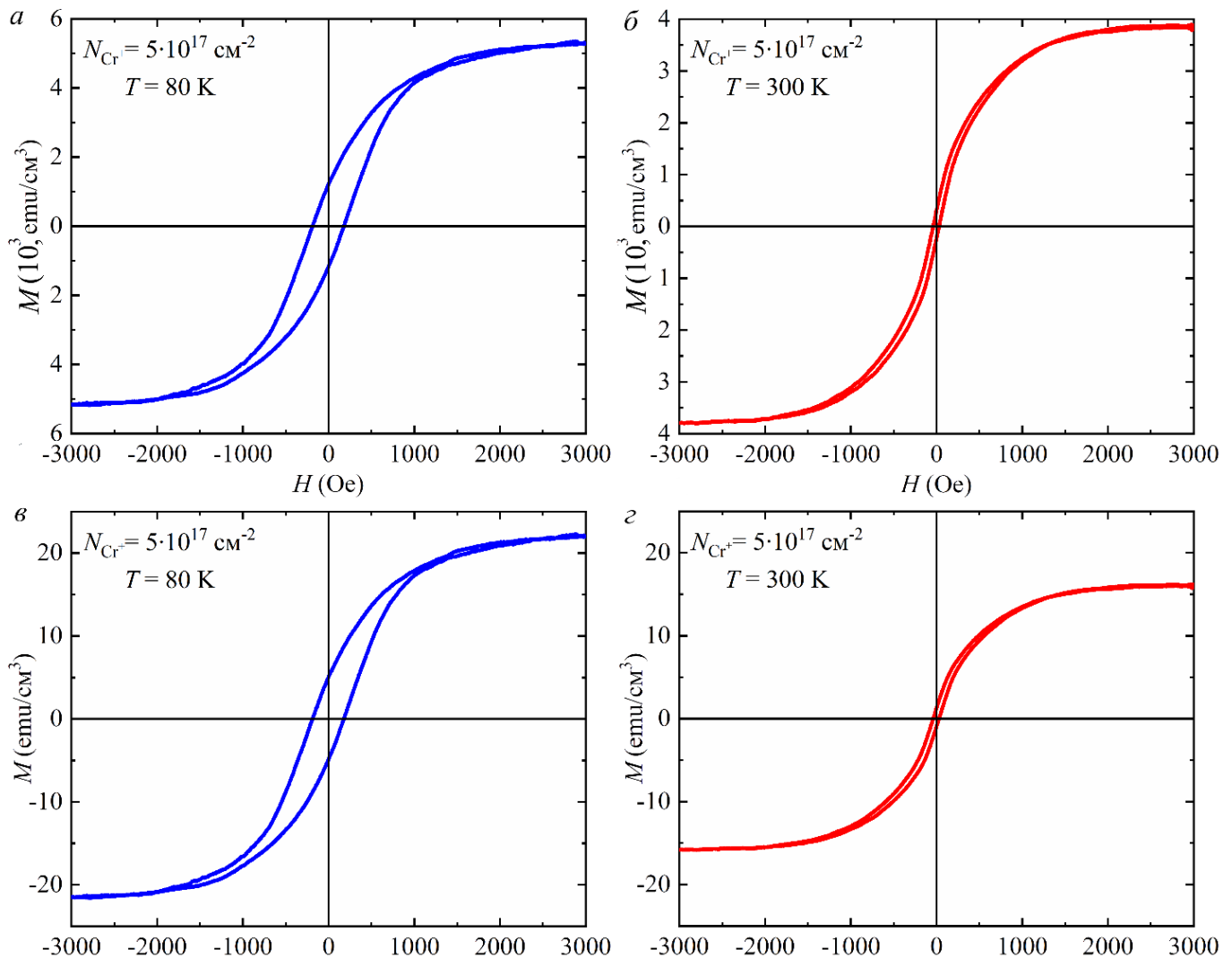


Рис. 5.3. Польові залежності об'ємної намагніченості зразка CdTe, імпантованого іонами Cr^+ з енергією 500 кеВ та флюенсом $5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ за температури $T = 80 \text{ K}$ (а, в) і $T = 300 \text{ K}$ (б, г). Рис. 5.3, б і г перераховані для ефективного об'єму імпантованого шару.

З іншого боку концентрація хрому в чистій фазі Cr_3Te_4 :

$$n_{\text{Cr}}^* = \frac{3\rho(\text{Cr}_3\text{Te}_4)N_A}{M(\text{Cr}_3\text{Te}_4)}, \quad (5.3)$$

де $\rho(\text{Cr}_3\text{Te}_4) = 6,6 \text{ г/см}^3$ – густина моноклінного Cr_3Te_4 ; $M(\text{Cr}_3\text{Te}_4) = 666,39 \text{ г/моль}$ – його молярна маса; множник 3 враховує, що одна формульна одиниця Cr_3Te_4 містить 3 атоми хрому.

Якщо преципітати Cr_3Te_4 займають частку f_V об'єму в імплантованому шарі, то її можна розрахувати як:

$$f_V = \frac{n_{\text{Cr}}}{n_{\text{Cr}}^*}. \quad (5.4)$$

Розрахунок за допомогою виразів (5.1)–(5.4) дав значення $f_V \approx 3,95 \%$. Це значення є лише оціночним, оскільки певний внесок у намагніченість зразка можуть давати і інші фази, присутність яких підтверджена структурними дослідженнями. Проте висновок про домінування магнітного сигналу саме від преципітатів моноклінної фази Cr_3Te_4 є найбільш обґрунтованим і відповідає результатам досліджень фазового складу імплантованих зразків.

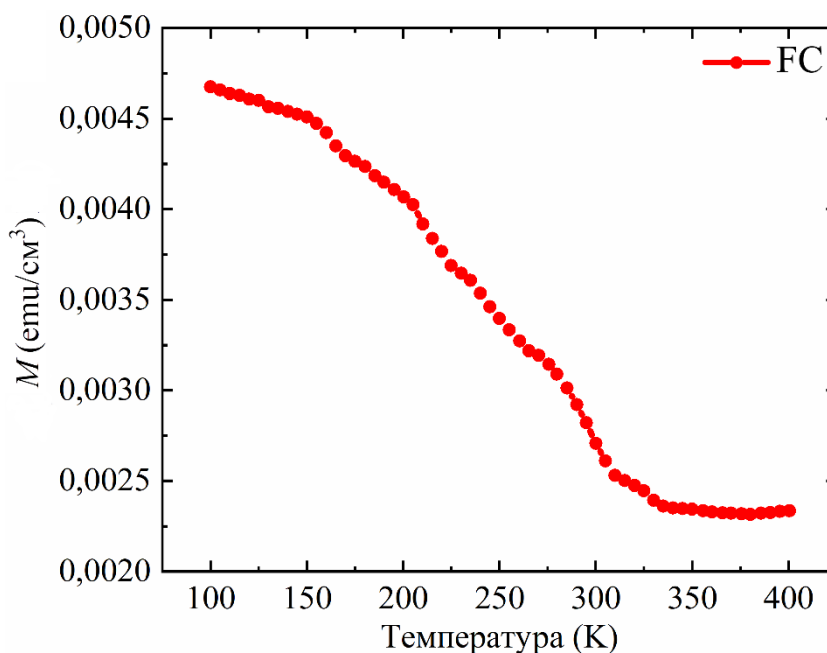


Рис. 5.4. Температурна залежність намагніченості насичення M_s , отримана в режимі охолодження з прикладеним полем ($\downarrow$) для зразка CdTe , імплантованого іонами Cr^{3+} з енергією 500 кеВ та флюенсом $5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$.

Для порівняння, якщо вважати, що M_s зумовлена виключно твердим розчином $\text{Cd}_x\text{Cr}_{1-x}\text{Te}$, то, згідно з відповідним розрахунком, для цього був би потрібен склад, що відповідає значенню $x = 0,041$. Це значення більш ніж у 200 разів перевищує рівноважну розчинність Cr у гратці CdTe, а тому є малоімовірним. Водночас, внесок магніторозчиненої матриці $\text{Cd}_x\text{Cr}_{1-x}\text{Te}$ у сумарну намагніченість повністю виключити не можна.

Додатковим аргументом на користь наведених міркувань є термомагнітна крива досліджуваного зразка, наведена на рис. 5.4. З неї видно, що зі зростанням температури намагніченість поступово зменшується, а при температурі близько 325 К вона досягає рівня фонового сигналу. Таке значення добре узгоджується з температурою Кюрі моноклінної фази Cr_3Te_4 і, поряд із результатами структурних досліджень, свідчить, що саме ця вторинна фаза є основним джерелом феромагнітних властивостей імплантованого шару за температур, нижчих від T_C .

5.2. Дослідження просторового розподілу магнітного поля в кристалах CdTe:Cr методом магнітно-силової мікроскопії.

Поєднанням методів атомно-силової та магнітно-силової мікроскопії для дослідження кристалів CdTe:Cr, вирощених методом фізичного переносу через парову фазу, виявлено неоднорідності магнітного поля розсіяння, зумовлені формуванням вторинних домішкових фаз за їхнього сильного легування [142, 137].

На рис. 5.5 *а, б* наведено топографічні, а на рис. 5.5, *в, г* – відповідні магнітно-силові зображення того самого пластинчастого дефекту, отримані за різних напрямків сканування поверхні зразка з кристалографічною орієнтацією типу $\{110\}$.

На топографічних зображеннях дефект проявляється як лінійне підвищення поверхні висотою до 0,9 мкм. Незалежно від орієнтації сканування магнітно-силові зображення виявляють протяжний магнітний контраст, просторово локалізований уздовж дефекту. Характер розподілу контрасту змінюється зі зміною напрямку сканування: спостерігається трансформація його форми та інтенсивності, тоді як

локалізація магнітного сигналу відносно дефекту залишається незмінною. Залежність вигляду магнітного контрасту від напрямку сканування свідчить про суттєвий вплив орієнтації намагніченого зонда відносно локального поля розсіювання преципітату на реєстрований сигнал. Водночас відтворюваність просторового положення контрасту підтверджує, що його походження пов'язане з магнітними властивостями самого дефекту, а не є артефактом рельєфу поверхні.

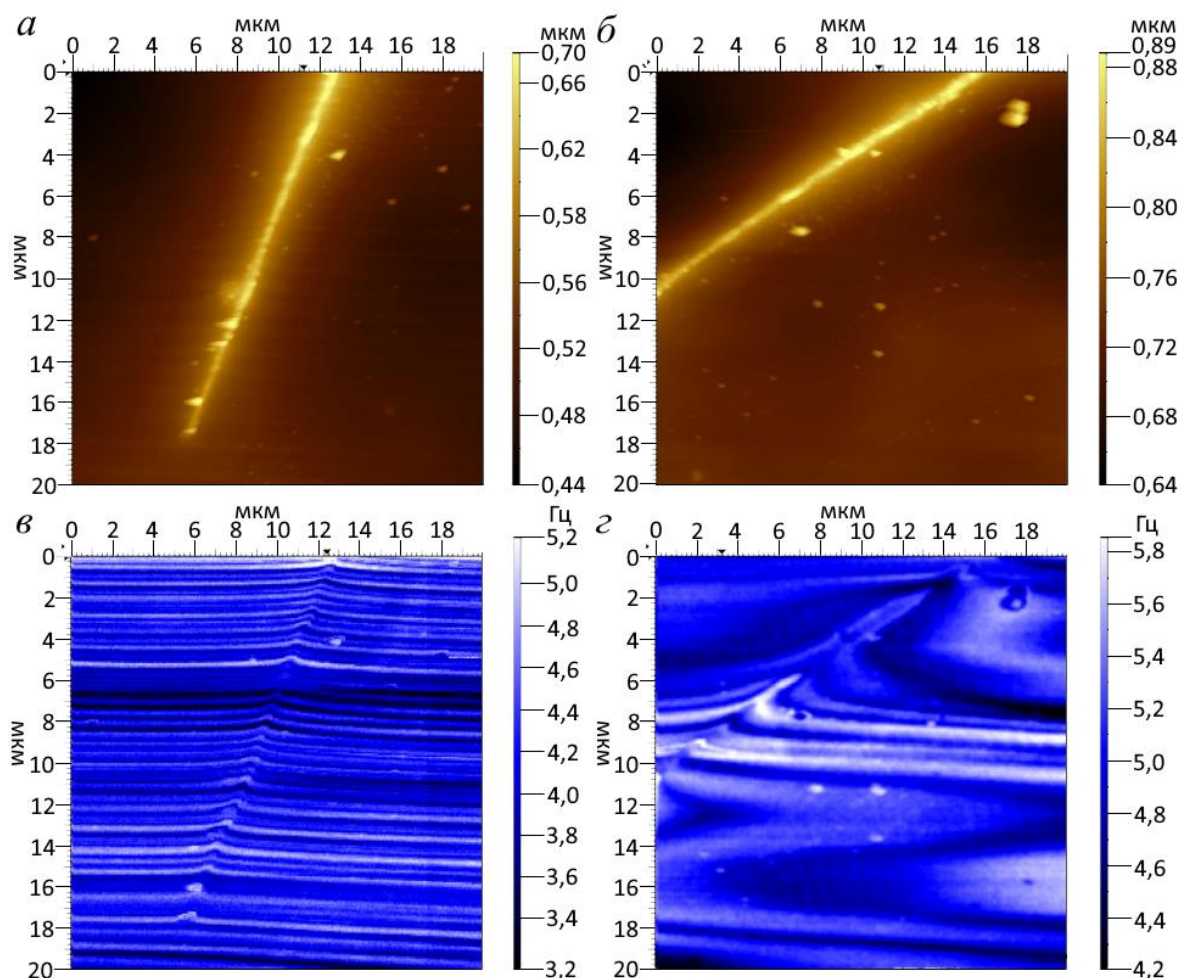


Рис. 5.5. Топографічні зображення (а, б) та відповідні карти градієнта магнітного поля розсіювання (в, г), отримані в області пластинчастого преципітату Cr_3Te_4 за різних напрямків сканування поверхні монокристала CdTe:Cr з орієнтацією $\{110\}$ і номінальним вмістом Cr 5 ат. %.

Для детальнішого аналізу природи магнітного контрасту, створеного преципітатом, було здійснено його дослідження у площині габітусу $\{111\}$ (рис. 5.6). При перетині межі преципітату висота поверхні стрибкоподібно змінюється

приблизно на 0,8 мкм, що відповідає товщині трикутного пластинчастого включення (рис. 5.6, *а*). Відповідне магнітно-силове зображення (рис. 5.6, *б*), а також 3D-зображення поверхні (рис. 5.6, *в*) з накладеною картою МСМ-контрасту демонструють локалізований контраст, просторово пов'язаний із цією структурою. Водночас детальний розподіл частотного сигналу не повторює топографію поверхні, а визначається розподілом локального поля розсіювання преципітату.

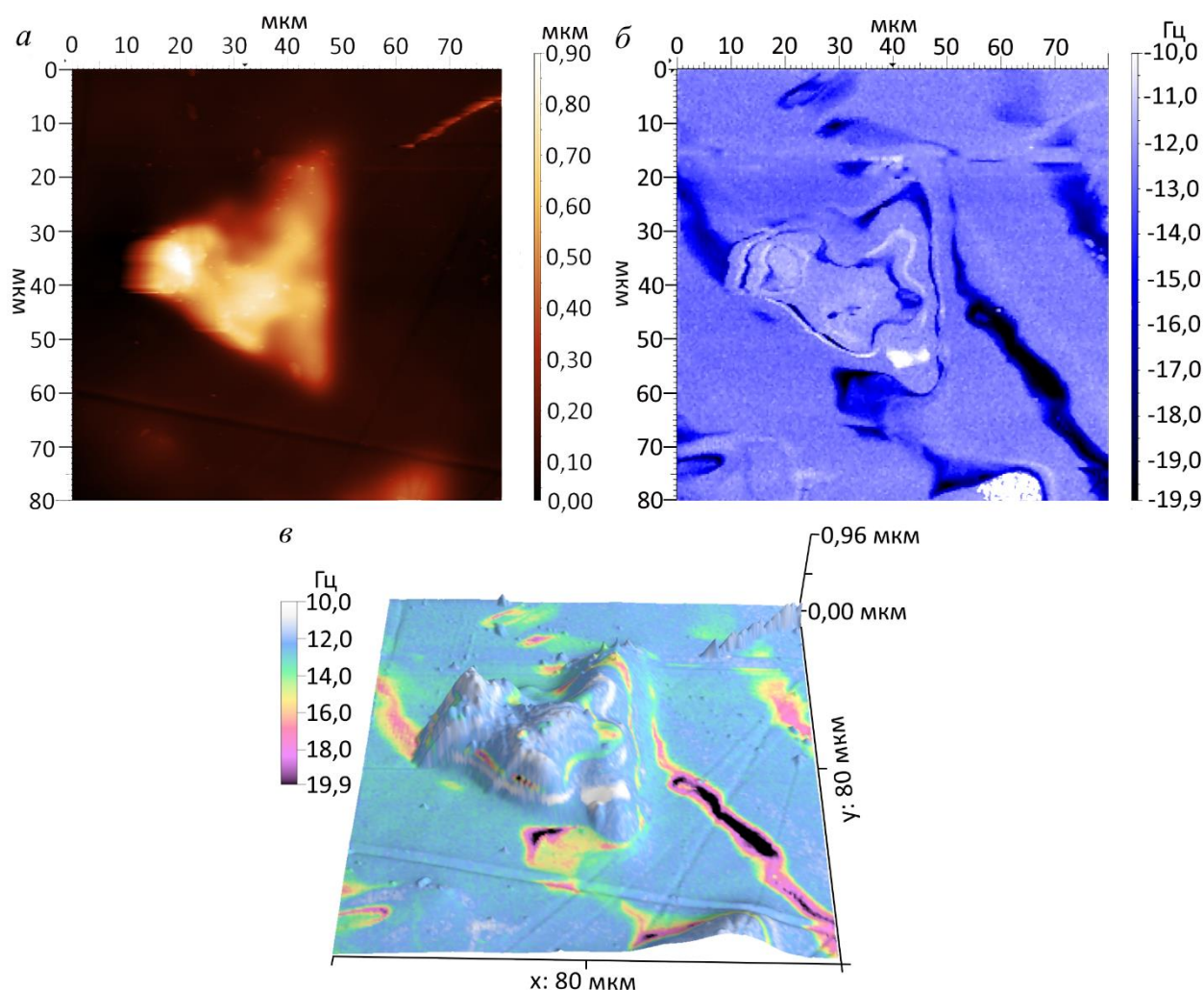


Рис. 5.6. Топографічне зображення (*а*), карта градієнта магнітного поля розсіювання (*б*) і тривимірна реконструкція рельєфу поверхні з накладеним магнітно-силовим контрастом (*в*) в області преципітату Cr_3Te_4 на поверхні кристалу CdTe:Cr з орієнтацією $\{111\}$ і номінальним вмістом Cr 5 ат. %.

На рис. 5.7, *а* наведено топографічне, а на рис. 5.7, *б* – магнітно-силове зображення поверхні зразка CdTe , імплантованого іонами Cr^+ з флюенсом $5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$.

Топографічне зображення свідчить про дрібнозернисту морфологію поверхні з характерними неоднорідностями нанометрового розміру. Водночас магнітно-силове зображення не виявляє локалізованого магнітного контрасту, пов'язаного з окремими елементами рельєфу.

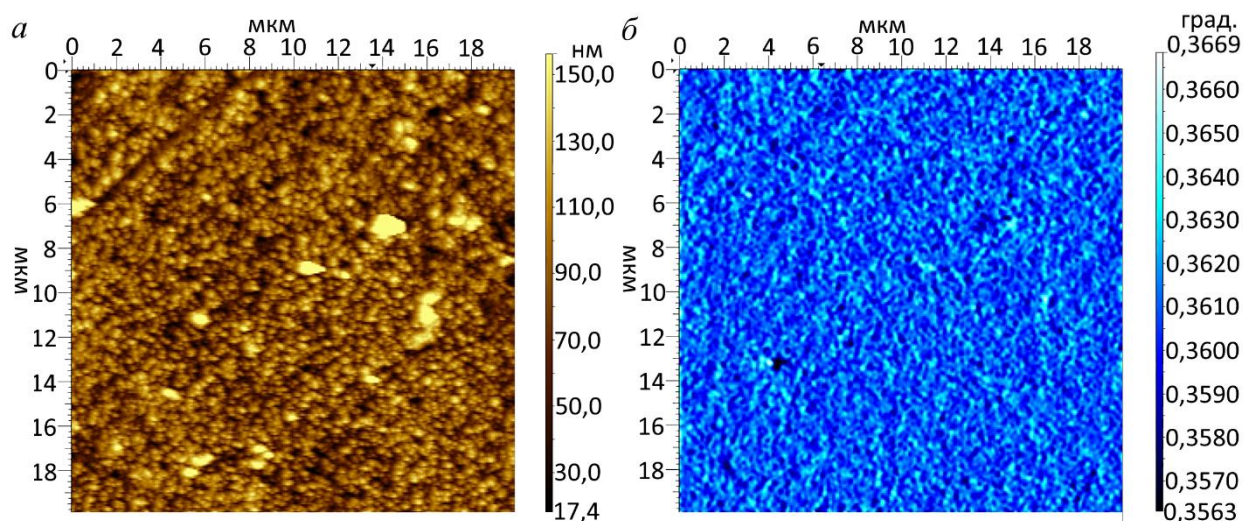


Рис. 5.7. Топографічне зображення (а) та карта градієнта магнітного поля розсіяння (б) над поверхнею зразка CdTe, імплантованого іонами Cr^+ з енергією 500 кеВ і флюенсом $5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$. Зонд намагнічений у напрямку, перпендикулярному до поверхні зразка.

Фазовий сигнал є майже однорідним по всій площі сканування, а його незначні флуктуації мають випадковий характер. Це свідчить про відсутність у досліджуваній області локальних феромагнітних утворень, магнітне поле яких було б достатнім для їх реєстрації методом магнітно-силової мікроскопії. Такий результат узгоджується з даними трансмісійної електронної мікроскопії, згідно з якими нанопреципітати Cr_3Te_4 мають розміри лише кілька десятків нанометрів і розташовані під поверхнею, що істотно зменшує чутливість МСМ до їхнього поля розсіювання.

5.3. Дослідження монокристалів CdTe:Cr і тонких плівок $\text{Zn}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}$ (Me: Mn, Co, Ni) методом електронного парамагнітного резонансу.

5.3.1 ЕПР-дослідження тонких плівок $\text{Zn}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}$ (Me: Mn, Co, Ni).

Вимірювання методом ЕПР-спектроскопії X-діапазону були виконані для всіх тонких плівок $\text{Zn}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}$ (Me: Mn, Co, Ni) [127]. Як приклад, на рис. 5.8 показано ЕПР-спектри X-діапазону тонких плівок $\text{Zn}_{0,98}\text{Mn}_{0,02}\text{O}$, зареєстровані за різних температур.

У стехіометричній формі ZnO , як відомо, є діамагнітним матеріалом і за відсутності дефектів та магнітних домішок не повинен давати сигналу електронного парамагнітного резонансу [258]. Проте в досліджуваній плівці спостерігається резонансна лінія з $g \approx 1,995$, що свідчить про наявність парамагнітних дефектів у досліджуваній плівці $\text{Zn}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}$. Крім того, у спектрі чітко виявляється надтонка структура, характерна для іонів Mn^{2+} (електронна конфігурація $3d_5: {}^6\text{S}_{5/2}$), які ізовалентно заміщують катіони Zn у вузлах ґратки ZnO та є парамагнітними центрами [259]. Величина надтонкого розщеплення становить близько 79 Гс, що добре узгоджується з літературними даними для монокристалів ZnO:Mn [260].

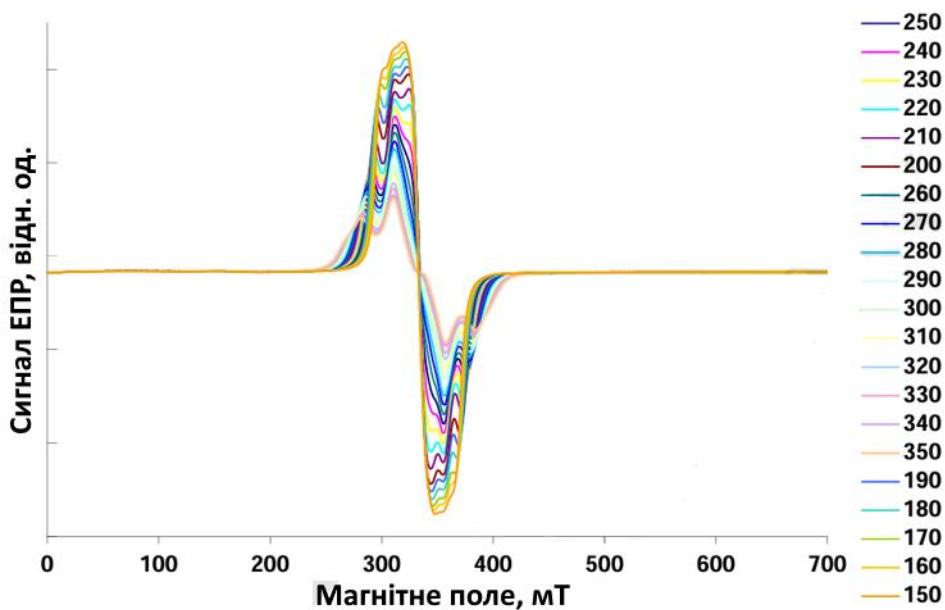


Рис. 5.8. Спектри ЕПР тонких плівок $\text{Zn}_{0,98}\text{Mn}_{0,02}\text{O}$ за різних температур.

Спін-гамільтоніан для іона $3d_5$ $^{55}\text{Mn}^{2+}$ (електронний спін $S = 5/2$, ядерний спін $I = 5/2$) у квадратичному кристалічному полі для орторомбічного спотворення задається виразом [261, 262]:

$$H_S = g\mu_B BS + g_N\mu_n BI + AS \times I + D \left[S_z^2 - \frac{1}{3}S(S+1) \right] + E(S_+^2 + S_-^2), \quad (5.5)$$

де перші два члени представляють електрон-зеєманівську та ядерно-зеєманівську взаємодії відповідно. Тут μ_B і μ_n є магнетонами Бора та ядерним магнетоном відповідно, а g – спектроскопічним тензором. Третій член відповідає надтонкій взаємодії між локалізованими електронами та ядерними спінами в іонах Mn, за якої кожний електронний перехід розщеплюється на шість додаткових рівнів, що характеризуються ядерними магнітними квантовими числами ($m_I = \pm 5/2, \pm 3/2, \pm 1/2$). Два останні члени представляють розщеплення нульового поля другого порядку (ZFS), де D і E є аксіальним та орторомбічним параметрами, а $S_{\pm} = S_x \pm iS_y$. Цей внесок індукує ненульове розщеплення тонкої структури лише у кристалічних середовищах із симетрією нижчою, ніж кубічна. Гамільтоніан, наведений у рівнянні (5.5), дає п'ять дозволених ЕПР-переходів ($\Delta m_S = \pm 1$), кожний із яких розщеплюється на шість компонент завдяки надтонкій взаємодії з ядерним спіном ^{55}Mn . Для $D = E = 0$ п'ять ЕПР-переходів перекриваються, але вони зміщуються один відносно одного, якщо D та/або E мають скінченне значення.

Зареєстрований ЕПР-спектр є типовим для іонів Mn^{2+} у полікристалічних зразках. Основний спектр складається з типової надтонкої структури (шість ліній для ядерного спіну $5/2$), а перехід між спіновими рівнями $m_S = -1/2$ та $m_S = +1/2$ накладається на широку лінію. Широка лінія, яка спостерігається в ЕПР-спектрі, складається з 4 уширених ліній для Mn^{2+} , які описані у праці [263] для об'ємних матеріалів і походять від переходів між спіновими рівнями $m_S = -5/2$ до $m_S = -3/2$, $m_S = -3/2$ до $m_S = -1/2$, $m_S = \pm 1/2$ до $m_S = +3/2$ та $m_S = +3/2$ до $m_S = +5/2$. Водночас для зразків $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ з вищим значенням x , таким як $x > 0,02$, надтонка структура повністю гаситься, і спостерігається лише широкий сигнал.

Дещо інша картина спостерігається у спектрах ЕПР плівок $\text{Zn}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}$ (Me: Co, Ni). На рис. 5.9 показано температурну залежність спектрів електронного парамагнітного резонансу тонких плівок $\text{Zn}_{0,96}\text{Ni}_{0,04}\text{O}$. Для всіх досліджених плівок $\text{Zn}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}$ (Me: Co, Ni) з концентраціями $x \leq 0,1$ ЕПР-спектри характеризуються широкою асиметричною лінією дайсонівського типу і можуть бути задовільно описані лоренцівською функцією з додатковим членом Дайсона [264, 265]. Зниження температури призводить до зменшення інтенсивності резонансної лінії та збільшення її ширини. Така поведінка є типовою для феромагнітних матеріалів [266]. За температур, близьких до феромагнітного впорядкування, спостерігається трансформація спектрів, пов'язана з подальшим розщепленням широкої асиметричної смуги на дві лінії Дайсона.

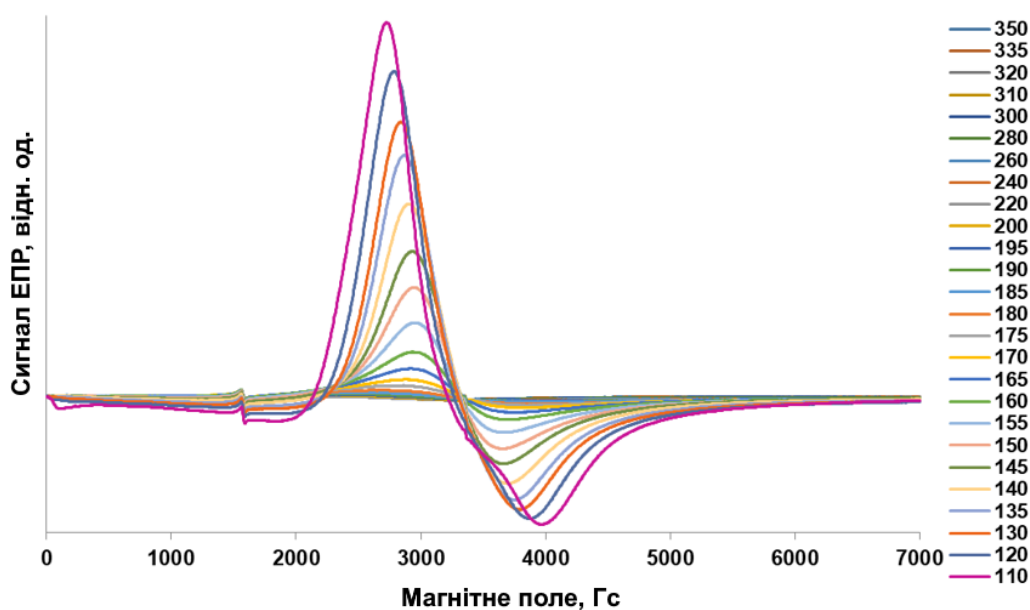


Рис. 5.9. Температурна залежність ЕМР-спектрів тонких плівок $\text{Zn}_{0,96}\text{Ni}_{0,04}\text{O}$.

Безпосередню інформацію про магнітні стани можна отримати з температурної залежності інтегральної інтенсивності ЕПР. Інтегральна інтенсивність є пропорційною до спінової сприйнятливості парамагнітних центрів, які беруть участь у резонансі. На рис. 5.10 показано температурну залежність оберненої інтегральної інтенсивності сигналу феромагнітного резонансу у плівках $\text{Zn}_{0,98}\text{Co}_{0,02}\text{O}$. Значення інтегральної інтенсивності визначали за першою похідною лінії поглинання після її апроксимації лоренцівською функцією [267].

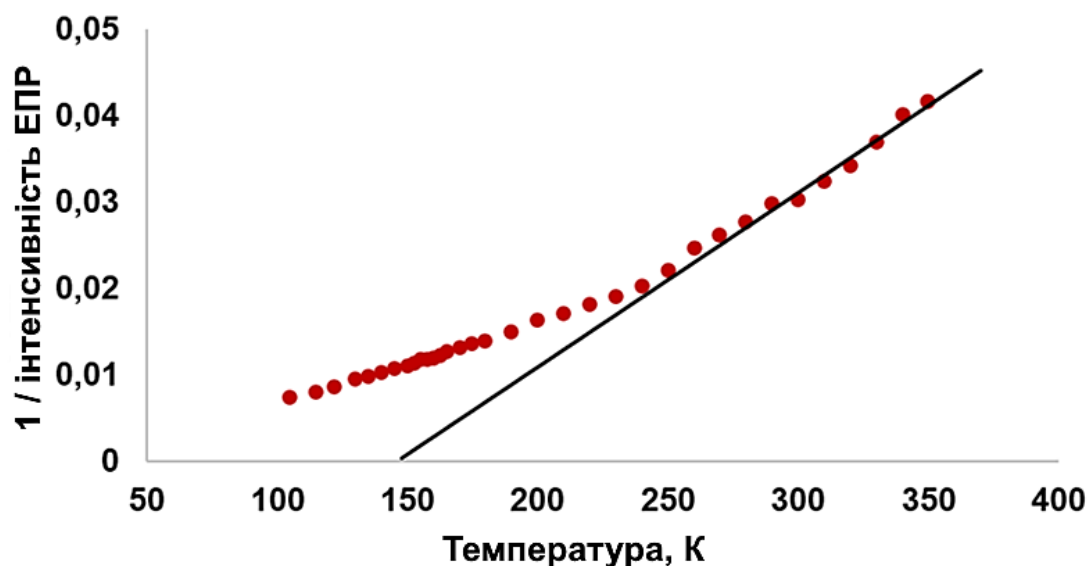


Рис. 5.10. Температурна залежність величини, оберненої до інтенсивності сигналу ЕПР, для тонких плівок $\text{Zn}_{0,98}\text{Co}_{0,02}\text{O}$ [127].

Для аналізу температурної залежності інтегральної інтенсивності, яка є пропорційною до магнітної сприйнятливості χ , було застосовано закон Кюрі–Вейса:

$$(\chi - \chi_0)^{-1}(T) = \frac{(T - \theta_{CW})}{C}, \quad (5.6)$$

де C – стала Кюрі; θ_{CW} – парамагнітна температура Кюрі–Вейса; χ_0 – незалежна від температури магнітна сприйнятливість, пов’язана з внесками діамагнітної матриці та парамагнетизму Паулі.

Лінійна екстраполяція високотемпературної області оберненої інтегральної інтенсивності дала змогу визначити температуру θ_{CW} для досліджених зразків. Значення становлять 148,6 К для плівок $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ та 150 К для плівок $\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}$. Додатня температура Кюрі-Вейса свідчить про переважання феромагнітних обмінних взаємодій у досліджуваних плівках.

5.3.2. Дослідження кутових залежностей спектрів феромагнітного резонансу монокристалів CdTe:Cr з пластинчастими преципітатами Cr₃Te₄.

Дослідження з використанням методу ЕПР дозволило виявити магнітну анізотропію кристалів CdTe:Cr з номінальною концентрацією 2,5 і 5 ат. % Cr, які містять пластинчасті преципітати Cr₃Te₄ [135, 137, 147, 151]

Для дослідження кутових залежностей цим методом з монокристалу CdTe з номінальним вмістом 5 ат. % Cr було виготовлено зразок у вигляді прямокутного паралелепіпеда розмірами $6 \times 1 \times 1$ мм³, що містив високу концентрацію пластинчастих преципітатів Cr₃Te₄. Зразок встановлювали в резонаторі спектрометра так, щоб вісь обертання збігалася з кристалографічним напрямком [111]. Зовнішнє магнітне поле B_0 було перпендикулярним до осі обертання. Під час вимірювань зразок обертало за годинниковою стрілкою. Спектри реєстрували за кімнатної температури кожні 2° у діапазоні кутів від 0° до 360°. Набір зареєстрованих спектрів наведено на рис. 5.11, а, а їх кольорову візуалізацію – на рис. 5.11, б.

На нашу думку, спостережувану орієнтаційну залежність спектрів можна пояснити, припустивши, що вона пов'язана із наявністю у зразку квазідвовимірних преципітатів Cr₃Te₄. Як було показано в пункті 5.1, за кімнатної температури вони перебувають у феромагнітному стані. Отже, зареєстровані спектри слід інтерпретувати як спектри феромагнітного резонансу (ФМР). Проте, на відміну від типового спектра ФМР однорідного феромагнетика, який зазвичай представлений однією широкою резонансною лінією, експериментальні спектри для кожної орієнтації зразка містять кілька резонансних ліній, що перекриваються.

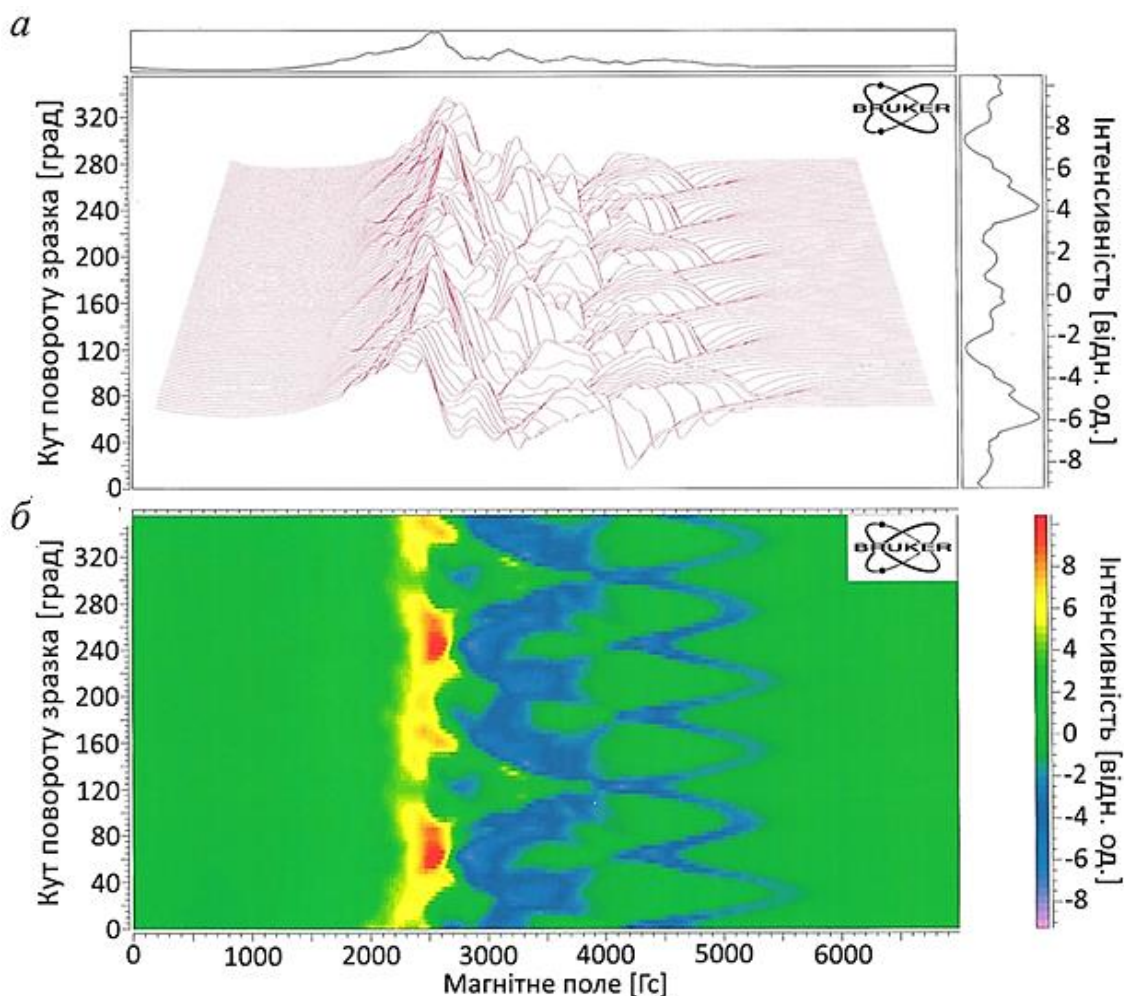


Рис. 5.11. Кутові залежності спектрів магнітного резонансу кристалу CdTe:Cr з номінальним вмістом Cr 5 ат.% за кімнатної температури (а) та їх візуалізація (б). Вісь обертання зорієнтована вздовж кристалографічного напрямку [111] структури сфалериту.

Для кількісного аналізу експериментальні спектри апроксимували сумою лоренцівських функцій [268]:

$$y = P - \frac{\sqrt{3} \cdot \Delta H_{pp} (\chi - H_r)}{\pi \cdot (0,75 \cdot \Delta H_{pp}^2 + (\chi - H_r)^2)^2} \cdot A, \quad (5.7)$$

де P – стала; ΔH_{pp} – ширина лінії між максимумом і мінімумом першої похідної сигналу поглинання; H_r – резонансне поле; A – амплітуда резонансної лінії. Приклад

такого розкладу, показаний на рис. 5.12, свідчить, що експериментальний спектр може бути задовільно описаний сумою семи ліній, позначених як L1–L7.

Положення лінії феромагнітного резонансу визначається не лише величиною зовнішнього магнітного поля, а й ефективним магнітним полем усередині феромагнітної частинки. Останнє формується як сума зовнішнього поля, магнітокристалічного поля анізотропії та поля розмагнічування, величина якого визначається геометрією частинки. Поле розмагнічування описується виразом:

$$\mathbf{H}_d = -\hat{N} \mathbf{M}, \quad (5.8)$$

де $\mathbf{M}$ – вектор намагніченості, а $\hat{N}$ – тензор факторів розмагнічування.

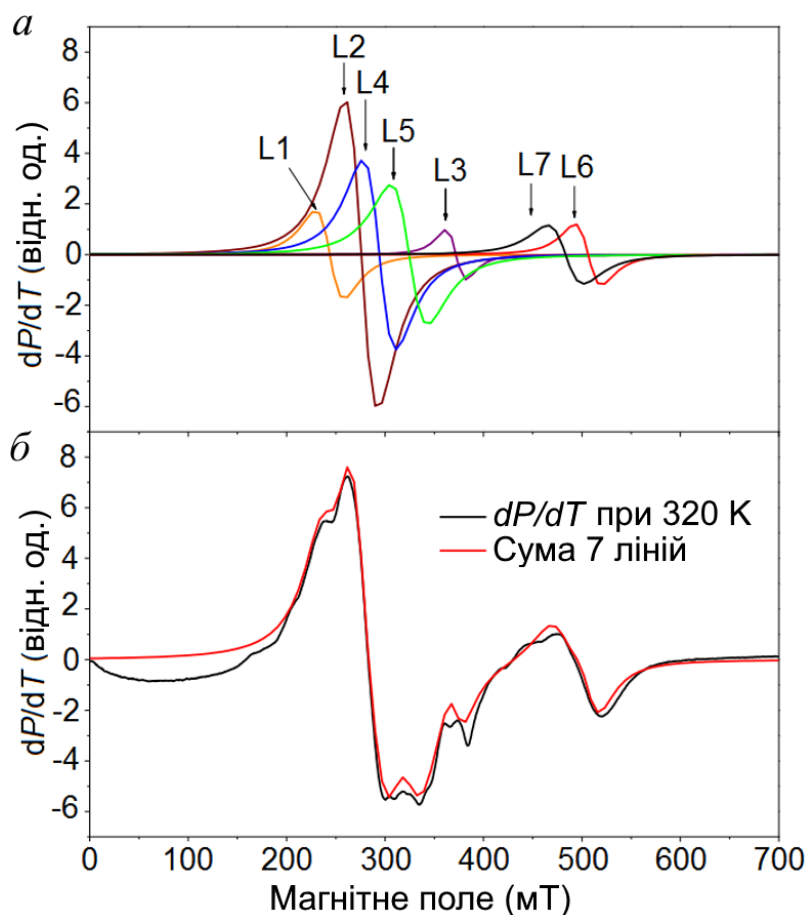


Рис. 5.12. Приклад розкладу спектра ЕМР зразка CdTe:Cr з номінальним вмістом Cr 5 ат.% на лоренцівські компоненти (а) та порівняння результату розкладу з експериментально отриманим спектром.

Для ізотропної сферичної частинки усі компоненти цього тензора однакові, тоді як для пластинчастих преципітатів компонент, що відповідає напрямку нормалі до площини пластинки, значно перевищує два інші. Унаслідок цього величина ефективного магнітного поля суттєво залежить від орієнтації пластинки відносно зовнішнього магнітного поля.

У загальному випадку умова феромагнітного резонансу визначається рівнянням Кіттеля [269], записаним через магнітну індукцію:

$$\omega_{\text{res}}^2 = \gamma^2 (B_{\text{res}} + \mu_0 (N_x - N_z)M) \cdot (B_{\text{res}} + \mu_0 (N_y - N_z)M), \quad (5.9)$$

де ω_{res} – кутова частота мікрохвильового поля; γ – гіромагнітне відношення, B_{res} – резонансне поле; $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7}$ Гн/м – магнітна стала; N_x , N_y і N_z — головні компоненти тензора факторів розмагнічування.

Із рівняння (5.9) випливає, що резонансне поле визначається не лише величиною намагніченості, а й формою магнітної частинки та її орієнтацією відносно зовнішнього магнітного поля. Для тонкої пластинки фактори розмагнічування становлять $N_x = N_y = 0$, а $N_z = 1$, де вісь z спрямована вздовж нормалі до площини пластинки. Коли зовнішнє магнітне поле напрямлене перпендикулярно до її площини, одержуємо:

$$\omega_{\perp} = \gamma (B_{\text{res}} - \mu_0 M). \quad (5.9 \text{ а})$$

Якщо ж магнітне поле лежить у площині пластинки:

$$\omega_{\parallel} = \gamma \sqrt{B_{\text{res}} (B_{\text{res}} + \mu_0 M)}. \quad (5.9 \text{ б})$$

Отже, умови феромагнітного резонансу істотно залежать від орієнтації магнітного поля відносно площини пластинчастого преципітату. При зміні цієї орієнтації змінюється внесок поля розмагнічування в ефективне магнітне поле, що, своєю чергою, призводить до зміщення резонансного поля.

Слід зазначити, що під час вимірювань частота мікрохвильового випромінювання спектрометра залишається сталою (9,4 ГГц), тоді як змінюється лише величина зовнішнього магнітного поля B_0 . Тому умова резонансу досягається

при певному значенні резонансного поля B_{res} , яке визначається рівнянням (5.9) і залежить від ефективного магнітного поля всередині феромагнітної частинки. Унаслідок цього під час обертання зразка змінюється орієнтація різних груп пластинчастих преципітатів Cr_3Te_4 відносно зовнішнього магнітного поля, що проявляється у періодичному зміщенні окремих компонентів спектра.

Згідно з результатами структурних досліджень, пластинчасті преципітати Cr_3Te_4 формуються на площинах сімейства $\{111\}$ кристалічної матриці CdTe . У кубічній структурі типу цинкової обманки існує вісім площин цього сімейства, нормалі до яких утворюють дві взаємно проникні тетраедричні конфігурації (рис. 5.13, *а*). На 5.13, *б*, проілюстровано зміну орієнтації площин $\{111\}$, на яких локалізуються преципітати, під час обертання зразка відносно напрямку зовнішнього магнітного поля через кожні 30° для одного з тетраедрів. Стрілками позначено незмінний напрямок зовнішнього магнітного поля, тоді як трикутники відповідають різним орієнтаціям площин $\{111\}$ під час повороту зразка. Кольоровими сторонами виділено три еквівалентні площини сімейства $\{111\}$, які по-різному орієнтуються відносно зовнішнього магнітного поля. Площини другого тетраедра, не показані на рис. 5.13, *б*, є паралельними до відповідних площин першого тетраедра та утворюють другу еквівалентну систему площин сімейства $\{111\}$.

У процесі обертання зразка змінюється кут між площиною пластинчастого преципітату та напрямком зовнішнього магнітного поля, а отже, змінюється і поле розмагнічування. Це призводить до зміни ефективного магнітного поля, яке визначає умову феромагнітного резонансу. Для преципітатів, площа яких є близькою до перпендикулярної до зовнішнього магнітного поля, внесок поля розмагнічування є максимальним, тому резонанс реалізується за більших значень поля (лінії L6 і L7 на рис. 5.12, *а*). Якщо ж магнітне поле лежить майже в площині преципітату, поле розмагнічування є мінімальним і резонанс досягається за менших значень поля.

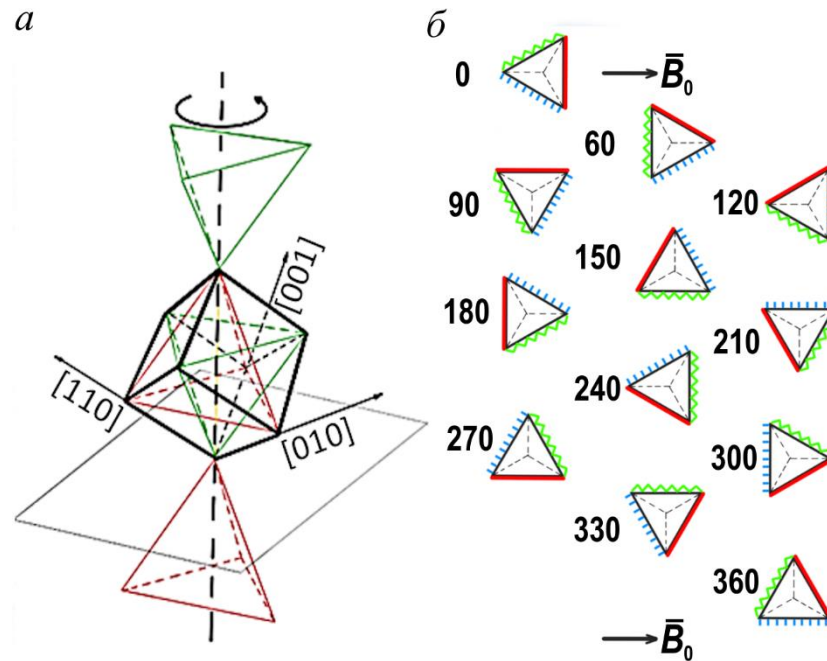


Рис. 5.13. Геометрія площин сімейства $\{111\}$ та їх орієнтація відносно зовнішнього магнітного поля під час обертання зразка (а). Зміна орієнтації площин $\{111\}$, на яких локалізуються пластинчасті преципітати Cr_3Te_4 , відносно зовнішнього магнітного поля $\vec{B}_0$ (б).

На рис. 5.14 наведено кутові залежності положення резонансних ліній L6 і L7, визначені за результатами аналізу всіх спектрів, зареєстрованих у діапазоні кутів від 0° до 360° . Обидві залежності характеризуються чітко вираженою шестикратною симетрією, що повністю узгоджується із шестикратною симетрією кольорової карти спектрів, наведеної на рис. 5.11, б. Така симетрія пояснюється особливостями взаємного розташування площин сімейства $\{111\}$. Під час обертання зразка навколо осі $[111]$ площина $\{111\}$, нормаль до якої збігається з віссю обертання, зберігає незмінну орієнтацію. Натомість пластинчасті преципітати Cr_3Te_4 , локалізовані на трьох інших площинах сімейства $\{111\}$ проходять однакову послідовність орієнтацій відносно зовнішнього магнітного поля, але з різним фазовим зсувом. Унаслідок цього їхні кутові залежності мають однакову форму, зміщену одна відносно одної за фазою, а їх суперпозиція призводить до виникнення характерної шестикратної симетрії експериментальних залежностей резонансного поля.

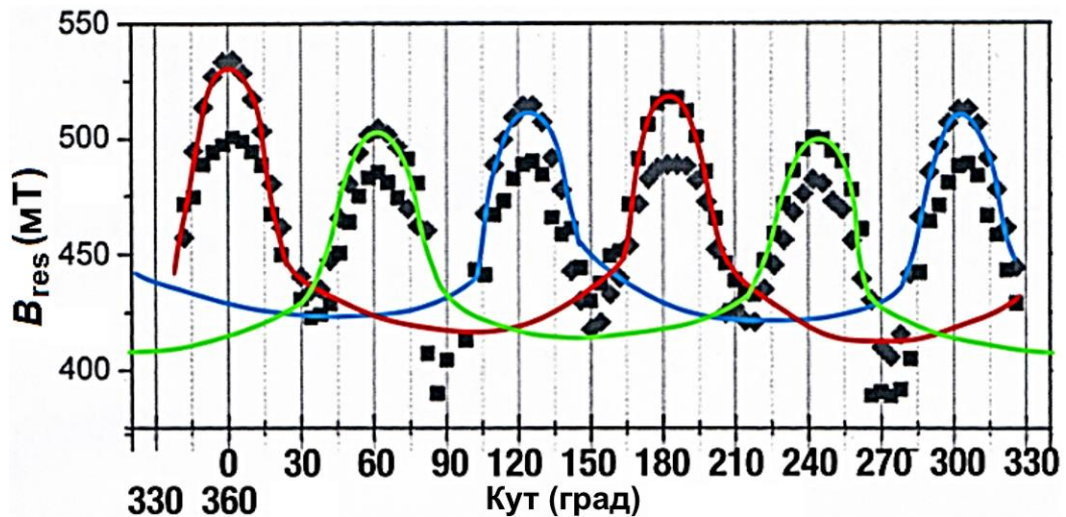


Рис. 5.14. Кутові залежності положення резонансних ліній L6 і L7. Чорні символи – експериментальні значення резонансного поля B_{res} , кривими з’єднано точки, віднесені до трьох орієнтаційних груп пластинчастих преципітатів Cr_3Te_4 , локалізованих на еквівалентних площинах сімейства $\{111\}$. Кольори кривих відповідають позначенням площин на рис. 5.13.

Таким чином, результати кутових вимірювань підтверджують, що складна структура спектрів феромагнітного резонансу зумовлена наявністю пластинчастих преципітатів Cr_3Te_4 , сформованих на площинах сімейства $\{111\}$ кристалічної матриці CdTe. Спостережувана шестикратна симетрія є наслідком просторового розташування кристалографічно еквівалентних площин цього сімейства, тоді як положення окремих резонансних ліній визначається анізотропією форми преципітатів і пов’язаним із нею полем розмагнічування.

5.4. Висновки до розділу 5.

1. Встановлено, що монокристали CdTe:Cr, леговані під час вирощування, та приповерхневі шари CdTe, імплантовані іонами Cr^+ , характеризуються феромагнітним впорядкуванням. Показано, що його основним джерелом, особливо за

низьких температур, є преципітати моноклінної фази Cr_3Te_4 , тоді як внесок магніторозчиненої матриці $\text{Cd}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Te}$ є менш значним.

2. Виявлено локальні магнітні неоднорідності у монокристалах $\text{CdTe}:\text{Cr}$, пов'язані з пластинчастими преципітатами Cr_3Te_4 . Для імплантованих зразків локальний магнітний контраст надійно не зареєстровано через малі розміри преципітатів Cr_3Te_4 і перекриття їхніх магнітних полів.

3. Виявлено магнітну анізотропію у монокристалах $\text{CdTe}:\text{Cr}$, пов'язану з пластинчастими преципітатами Cr_3Te_4 . Вона пояснюється анізотропією форми преципітатів та їх кристалографічно упорядкованою орієнтацією у матриці CdTe .

4. Методом електронного парамагнітного резонансу встановлено, що іони Me^{2+} (Me : Mn, Co, Ni) заміщують катіони Zn у кристалічній ґратці ZnO, а температурна еволюція ЕПР-спектрів плівок $\text{Zn}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}$ (Me : Co, Ni) свідчить про наявність у них феромагнітного впорядкування.

ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі досліджено закономірності впливу легування 3d-елементами перехідних металів на структуру, фазовий склад, оптичні та магнітні властивості об'ємних монокристалів і тонких плівок CdTe та ZnO, отриманих різними методами. Проведені дослідження свідчать про можливість використання такого легування для створення перспективних магнітних композитних і тонкоплівкових оптоелектронних матеріалів з керованими властивостями.

Основні результати дисертаційної роботи полягають у наступному:

1. Модифіковано технологічні процеси з метою сильного легування монокристалів CdTe хромом у процесі їх вирощування методом фізичного транспорту через парову фазу, а також шляхом імплантації високими флюенсами іонів Cr^+ .

2. Експериментально встановлено оптимальні технологічні способи та термодинамічні умови для отримання тонких плівок CdTe і ZnO з вбудованими в їх кристалічну ґратку іонами Mn^{2+} , Cr^{2+} , Co^{2+} та Ni^{2+} методами імпульсної лазерної абляції та іонно-плазмового напылення на різних підкладках.

3. Визначено граничну рівноважну розчинність Cr у CdTe під час вирощування кристалів із парової фази. Встановлено, що перевищення цієї межі призводить до фазового розшарування кристалографічного типу та формування упорядкованої системи квазідвовимірних преципітатів моноклінного Cr_3Te_4 у матриці CdTe.

4. Показано, що імплантація іонами Cr^+ високих флюенсів супроводжується розвитком поверхневого рельєфу та значним збільшенням шорсткості опромінених поверхонь CdTe, а також формуванням нанорозмірних преципітатів моноклінного Cr_3Te_4 у приповерхневій області кристалу без її аморфізації.

5. Встановлено закономірності формування структури та морфології поверхні тонких плівок магніторозчинених напівпровідників $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ і $\text{Zn}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}$ (Me: Mn, Co, Ni). Встановлено, що вид легуючої домішки визначає характер поверхневої морфології, а іони Mn^{2+} , Co^{2+} та Ni^{2+} по-різному впливають на швидкість росту

окремих кристалографічних граней, зумовлюючи формування характерних типів поверхневого рельєфу.

6. Встановлено, що сильне легування Cr призводить до суттєвих змін механізмів оптичної екстинкції кристалів CdTe, що є наслідком перебудови системи точкових дефектів та утворення домішкових фаз. У межах теорії Бонч-Бруєвича кількісно описано розмиття урбахівського хвоста поглинання, зумовлене флуктуаційним локальним електричним полем заряджених точкових дефектів. Показано, що в середній та далекій ІЧ-областях спектра екстинкція визначається розсіянням світла на вторинних фазах Cr_3Te_4 , тоді як у ближній ІЧ-області додатковий внесок дає селективне поглинання, пов'язане з внутрішньоцентровими переходами замісних іонів Cr^{2+} .

7. З'ясовано особливості спектрів поглинання тонких плівок CdTe та ZnO із впровадженими іонами 3d-елементів поблизу краю фундаментального поглинання, зумовлені проявом *s, p-d*-обмінної взаємодії. На цій основі встановлено закономірності зміни ширини забороненої зони залежно від компонентного складу тонких плівок.

8. Показано, що магнітне впорядкування у легованих під час вирощування кристалах CdTe:Cr і в кристалах, імплантованих іонами Cr^+ , переважно визначається феромагнітними преципітатами Cr_3Te_4 за наявності внеску матриці $\text{Cd}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Te}$.

9. Встановлено феромагнітне впорядкування за кімнатної температури у тонких плівках $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ та $\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}$, отриманих методом іонно-плазмового напилення.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Yan Y. Observation and first-principles calculation of buried wurtzite phases in zinc-blende CdTe thin films / Y. Yan, M.M. Al-Jassim, K.M. Jones [and others] // Appl. Phys. Lett. – 2000. – V. 77. – P. 1461–1463.
2. Neretina S. Evolution of wurtzite CdTe through the formation of cluster assembled films / S. Neretina, P. Mascher, R.A. Hughes [and others] // Appl. Phys. Lett. – 2006. – V. 89. – P. 133101 (4 pp.).
3. Rosina I. Metastable CdTe@HgTe core@shell nanostructures with zinc blende–wurtzite phase coexistence / I. Rosina, B. Martín-García, D. Spirito [and others] // Chem. Mater. – 2020. – V. 32. – P. 2814–2823.
4. Zanio K. Cadmium telluride / K. Zanio. New York: Academic Press, 1978. – V. 13 of Semiconductors and Semimetals. – 235 p.
5. Ashrafi A. Review of zincblende ZnO: stability of metastable ZnO phases / A. Ashrafi, C. Jagadish // J. Appl. Phys. – 2007. – V. 102. – P. 071101 (13 pp.).
6. Özgür Ü. A comprehensive review of ZnO materials and devices / Ü. Özgür, Ya.I. Alivov, C. Liu [and others] // J. Appl. Phys. – 2005. – V. 98. – P. 041301 (104 pp.).
7. Klingshirn C.F. Zinc oxide: from fundamental properties towards novel applications / C.F. Klingshirn, B.K. Meyer, A. Waag [and others]. Berlin: Springer, 2010. – 359 p.
8. Телурид кадмію: домішково-дефектні стани та детекторні властивості / Д.В. Корбутяк, С.В. Мельничук, Є.В. Корбут, М.М. Борисюк. Київ: Іван Федоров, 2000. – 198 с.
9. Yoder-Short D.R. Lattice parameters of $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ and tetrahedral bond lengths in $\text{A}_{1-x}^{\text{II}}\text{Mn}_x\text{B}^{\text{VI}}$ alloys / D.R. Yoder-Short, U. Debska, J.K. Furdyna // J. Appl. Phys. – 1985. – V. 58. – P. 4056–4060.
10. Furdyna J.K. Diluted magnetic semiconductors / J.K. Furdyna // J. Appl. Phys. – 1988. – V. 64. – P. R29–R64.

11. Miotkowski I. Estimation of Co^{2+} solubility limit in CdTe from lattice parameters, magnetization and spectroscopic characterization / I. Miotkowski, H. Alawadhi, M.J. Seong [and others] // *Semicond. Sci. Technol.* – 2001. – V. 16. – P. 118–122.
12. Rigana Begam M. Room temperature ferromagnetism in $\text{Cd}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Te}$ diluted magnetic semiconductor crystals / M. Rigana Begam, N. Madhusudhana Rao, S. Kaleemulla [and others] // *Mater. Sci. Semicond. Process.* – 2014. – V. 18. – P. 146–151.
13. Jung S.W. Ferromagnetic properties of $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ epitaxial thin films / S.W. Jung, S.-J. An, G.-C. Yi [and others] // *Appl. Phys. Lett.* – 2002. – V. 80. – P. 4561–4563.
14. Fukumura T. An oxide-diluted magnetic semiconductor: Mn-doped ZnO / T. Fukumura, Z. Jin, A. Ohtomo [and others] // *Appl. Phys. Lett.* – 1999. – V. 75. – P. 3366–3368.
15. Chikoidze E. $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$: a typical member of the II–VI:Mn DMS family / E. Chikoidze, Y. Dumont, H.J. von Bardeleben [and others] // *Superlattices Microstruct.* – 2007. – V. 42. – P. 176–184.
16. Ueda K. Magnetic and electric properties of transition-metal-doped ZnO films / K. Ueda, H. Tabata, T. Kawai // *Appl. Phys. Lett.* – 2001. – V. 79. – P. 988–990.
17. Prellier W. Laser ablation of Co:ZnO films deposited from Zn and Co metal targets on (0001)- Al_2O_3 substrates / W. Prellier, A. Fouchet, B. Mercey [and others] // *Appl. Phys. Lett.* – 2003. – V. 82. – P. 3490–3492.
18. Chelikowsky J.R. Nonlocal pseudopotential calculations for the electronic structure of eleven diamond and zinc-blende semiconductors / J.R. Chelikowsky, M.L. Cohen // *Phys. Rev. B.* – 1976. – V. 14. – P. 556–582.
19. Vogel D. *Ab initio* electronic-structure calculations for II–VI semiconductors using self-interaction-corrected pseudopotentials / D. Vogel, P. Krüger, J. Pollmann // *Phys. Rev. B.* – 1995. – V. 52. – P. R14316–R14319.
20. Becker W.M. Band structure and optical properties of wide-gap $\text{A}^{\text{II}}_{1-x}\text{Mn}_x\text{B}^{\text{VI}}$ alloys at zero magnetic field, in: Furdyna J.K. Diluted magnetic semiconductors / W.M. Becker; Ed. by J.K. Furdyna, J. Kossut. San Diego: Academic Press, 1988. – V. 25 of *Semiconductors and Semimetals.* – P. 35–72.

21. Sato K. First-principles theory of dilute magnetic semiconductors / K. Sato, L. Bergqvist, J. Kudrnovský [and others] // *Rev. Mod. Phys.* – 2010. – V. 82. – P. 1633–1690.
22. Zunger A. Electronic structure of 3d transition-atom impurities in semiconductors, in: Ehrenreich H. *Solid state physics* / A. Zunger; Ed. by H. Ehrenreich, D. Turnbull. Orlando: Academic Press, 1986. – V. 39. – P. 275–464.
23. Katayama-Yoshida H. Theory of ferromagnetic semiconductors / H. Katayama-Yoshida, K. Sato, T. Fukushima [and others] // *Phys. Status Solidi A.* – 2007. – V. 204. – P. 15–32.
24. Dietl T. Hole states in wide band-gap diluted magnetic semiconductors and oxides / T. Dietl // *Phys. Rev. B.* – 2008. – V. 77. – P. 085208 (6 pp.).
25. Pacuski W. Influence of *s,p-d* and *s-p* exchange couplings on exciton splitting in $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ / W. Pacuski, J. Suffczyński, P. Osewski [and others] // *Phys. Rev. B.* – 2011. – V. 84. – P. 035214 (7 pp.).
26. Vallin J.T. Infrared absorption in some II–VI compounds doped with Cr / J.T. Vallin, G.A. Slack, S. Roberts, A.E. Hughes // *Phys. Rev. B.* – 1970. – V. 2. – P. 4313–4333.
27. Kreissl J. Transition-metal impurities in II–VI semiconductors: characterization and switching of charge states / J. Kreissl, H.-J. Schulz // *J. Cryst. Growth.* – 1996. – V. 161. – P. 239–249.
28. Bylsma R.B. Dependence of energy gap on x and T in $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$: the role of exchange interaction / R.B. Bylsma, W.M. Becker, J. Kossut [and others] // *Phys. Rev. B.* – 1986. – V. 33. – P. 8207–8215.
29. Stankiewicz J. Temperature and composition dependence of the energy gap in $\text{Cd}_{1-x}\text{Co}_x\text{Se}$ / J. Stankiewicz // *J. Phys.: Condens. Matter.* – 1992. – V. 4. – P. L145–L148.
30. Gökteş A. Influence of pH on the structural, optical and magnetic properties of $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ thin films grown by sol–gel method / A. Gökteş, I.H. Mutlu, Y. Yamada, E. Celik // *J. Alloys Compd.* – 2013. – V. 553. – P. 259–266.
31. Gökteş A. Tuning of structural, optical and dielectric constants by various transition metal doping in ZnO:TM (TM = Mn, Co, Fe) nanostructured thin films: a comparative study / A. Gökteş, F. Aslan, A. Tumbul, S.H. Gündüz // *Ceram. Int.* – 2017. – V. 43. – P. 704–713.

32. Aravind A. Structural, optical and magnetic properties of Mn-doped ZnO thin films prepared by pulsed laser deposition / A. Aravind, M.K. Jayaraj, M. Kumar, R. Chandra // Mater. Sci. Eng. B. – 2012. – V. 177. – P. 1017–1022.
33. López-Suárez A. Optical, structural and electrical properties of ZnO thin films doped with Mn / A. López-Suárez, D. Acosta, C. Magaña, F. Hernández // J. Mater. Sci.: Mater. Electron. – 2020. – V. 31. – P. 7389–7397.
34. Tiwari A. Structural, optical and magnetic properties of diluted magnetic semiconducting $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ films / A. Tiwari, C. Jin, A. Kvit [and others] // Solid State Commun. – 2002. – V. 121. – P. 371–374.
35. Taabouche A. Properties of cobalt-doped zinc oxide thin films grown by pulsed laser deposition on glass substrates / A. Taabouche, A. Bouabellou, F. Kermiche [and others] // Mater. Sci. Semicond. Process. – 2014. – V. 28. – P. 54–58.
36. Xu M. Structural, optical, and magnetic properties of (Co, Cu)-codoped ZnO films with different Co concentrations / M. Xu, H. Yuan, B. You [and others] // J. Appl. Phys. – 2014. – V. 115. – P. 093503 (7 pp.).
37. Wang T. Morphology and optical properties of Co-doped ZnO textured thin films / T. Wang, Y. Liu, Q. Fang [and others] // J. Alloys Compd. – 2011. – V. 509. – P. 9116–9122.
38. Pacuski W. Effect of the *s,p-d* exchange interaction on the excitons in $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ epilayers / W. Pacuski, D. Ferrand, J. Cibert [and others] // Phys. Rev. B. – 2006. – V. 73. – P. 035214 (13 pp).
39. Muniyandi I. Effect of nickel doping on structural, optical, electrical and ethanol sensing properties of spray deposited nanostructured ZnO thin films / I. Muniyandi, G.K. Mani, P. Shankar, J.B.B. Rayappan // Ceram. Int. – 2014. – V. 40. – P. 7993–8001.
40. Ali H. Influence of nickel doping on the energy band gap, luminescence, and magnetic order of spray deposited nanostructured ZnO thin films / H. Ali, A.M. Alsmadi, B. Salameh [and others] // J. Alloys Compd. – 2020. – V. 816. – P. 152538 (8pp.).
41. Das S.C. Band gap tuning in ZnO through Ni doping via spray pyrolysis / S.C. Das, R.J. Green, J. Podder [and others] // J. Phys. Chem. C. – 2013. – V. 117. – P. 12745–12753.

42. Lan C.J. Cr-doped ZnO prepared by electrochemical deposition / C.J. Lan, J.S. Tsay, C.K. Lo [and others] // *J. Electrochem. Soc.* – 2010. – V. 157. – P. D559–D563.
43. Sugano S. Multiplets of transition-metal ions in crystals / S. Sugano, Y. Tanabe, H. Kamimura. New York: Academic Press, 1970. – 333 p.
44. Koidl P. Optical absorption of Co^{2+} in ZnO / P. Koidl // *Phys. Rev. B.* – 1977. – V. 15. – P. 2493–2499.
45. Ullrich K. An optical spectroscopy study of ionic defects: Ni^{2+} ions in tetrahedral coordination / K. Ullrich, S. Locmelis, M. Binnewies, K.D. Becker // *Phase Transit.* – 2003. – V. 76. – P. 103–116.
46. Neffati A. Electronic structure of Co-doped ZnO nanorods / A. Neffati, H. Souissi, S. Kammoun // *J. Appl. Phys.* – 2012. – V. 112. – P. 083112 (7 pp.).
47. Bluiett A.G. Observation of lasing from Cr^{2+} :CdTe and compositional effects in Cr^{2+} -doped II–VI semiconductors / A.G. Bluiett, U. Hömmerich, R.T. Shah [and others] // *J. Electron. Mater.* – 2002. – V. 31. – P. 806–810.
48. Sorokina I.T. Broadband mid-infrared solid-state lasers, in: Ebrahim-Zadeh M. Mid-infrared coherent sources and applications / I.T. Sorokina; Ed. by M. Ebrahim-Zadeh, I.T. Sorokina. Dordrecht: Springer, 2008. – 626 p.
49. Surkova T.P. Intra-shell transitions of 3d metal ions (Fe, Co, Ni) in II–VI wide-gap semiconductor alloys / T.P. Surkova, M. Godlewski, K. Świątek [and others] // *Physica B: Condens. Matter.* – 1999. – V. 273–274. – P. 848–851.
50. Diluted magnetic semiconductors / Ed. by J.K. Furdyna, J. Kossut. New York: Academic Press, 1988. – V. 25 of Semiconductors and Semimetals. – 462 p.
51. Furdyna J.K. Semiconductors, diluted magnetic, in: Trigg G.L. Encyclopedia of applied physics / J.K. Furdyna, M. Dobrowolska, H. Luo. Weinheim: Wiley-VCH, 2003.
52. Lashkarev G.V. Diluted magnetic semiconductors based on II–VI, III–VI, and IV–VI compounds / G.V. Lashkarev, V.I. Sichkovskyi, M.V. Radchenko [and others] // *Low Temp. Phys.* – 2009. – V. 35. – P. 62–70.
53. Dietl T. Dilute ferromagnetic semiconductors: physics and spintronic structures / T. Dietl, H. Ohno // *Rev. Mod. Phys.* – 2014. – V. 86. – P. 187–251.

54. Freeman A.J. Theory of direct exchange in ferromagnetism / A.J. Freeman, R.E. Watson // *Phys. Rev.* – 1961. – V. 124. – P. 1439–1454.
55. Anderson P.W. Antiferromagnetism. Theory of superexchange interaction / P.W. Anderson // *Phys. Rev.* – 1950. – V. 79. – P. 350–356.
56. Sato K. First principles materials design for semiconductor spintronics / K. Sato, H. Katayama-Yoshida // *Semicond. Sci. Technol.* – 2002. – V. 17. – P. 367–376.
57. Wang Q. First-principles study of magnetism in (11 $\bar{2}$ 0) Zn_{1-x}Mn_xO thin film / Q. Wang, P. Jena // *Appl. Phys. Lett.* – 2004. – V. 84. – P. 4170–4172.
58. Blinowski J. Ferromagnetic superexchange in Cr-based diluted magnetic semiconductors / J. Blinowski, P. Kacman, J.A. Majewski // *Phys. Rev. B.* – 1996. – V. 53. – P. 9524–9527.
59. Zener C. Interaction between the *d*-shells in the transition metals. II. Ferromagnetic compounds of manganese with perovskite structure / C. Zener // *Phys. Rev.* – 1951. – V. 82. – P. 403–405.
60. Anderson P.W. Considerations on double exchange / P.W. Anderson, H. Hasegawa // *Phys. Rev.* – 1955. – V. 100. – P. 675–681.
61. Dagotto E. Colossal magnetoresistant materials: the key role of phase separation / E. Dagotto, T. Hotta, A. Moreo // *Phys. Rep.* – 2001. – V. 344. – P. 1–153.
62. Amari S. Half-metallic ferromagnetism in ZnCrTe and CdCrTe: ab initio study / S. Amari, S. Mécabih, B. Abbar, B. Bouhafs // *Comput. Mater. Sci.* – 2011. – V. 50. – P. 2785–2792.
63. Noor N.A. First principles study of half-metallic ferromagnetism in Cr-doped CdTe / N.A. Noor, S. Ali, A. Shaukat // *J. Phys. Chem. Solids.* – 2011. – V. 72. – P. 836–841.
64. Dietl T. Zener model description of ferromagnetism in zinc-blende magnetic semiconductors / T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura [and others] // *Science.* – 2000. – V. 287. – P. 1019–1022.
65. Dietl T. A ten-year perspective on dilute magnetic semiconductors and oxides / T. Dietl // *Nat. Mater.* – 2010. – V. 9. – P. 965–974.

66. Kaminski A. Polaron percolation in diluted magnetic semiconductors / A. Kaminski, S. Das Sarma // *Phys. Rev. Lett.* – 2002. – V. 88. – P. 247202 (4 pp.).
67. Coey J.M.D. Donor impurity band exchange in dilute ferromagnetic oxides / J.M.D. Coey, M. Venkatesan, C.B. Fitzgerald // *Nat. Mater.* – 2005. – V. 4. – P. 173–179.
68. Dietl T. Spinodal nanodecomposition in semiconductors doped with transition metals / T. Dietl, K. Sato, T. Fukushima [and others] // *Rev. Mod. Phys.* – 2015. – V. 87. – P. 1311–1377.
69. Pajączkowska A. Physicochemical properties and crystal growth of $A^{II}B^{VI}-MnB^{VI}$ systems / A. Pajączkowska // *Prog. Cryst. Growth Charact.* – 1978. – V. 1. – P. 289–326.
70. Qi H. Study of the solid solubility limit and growth of $Cd_{1-x}Mn_xTe$ multicomponent single crystals for miniaturized magneto-optical isolators / H. Qi, Y. Ni, X. Yu [and others] // *Inorg. Chem.* – 2025. – V. 64. – P. 18499–18508.
71. Dietl T. Ferromagnetic semiconductors / T. Dietl // *Semicond. Sci. Technol.* – 2002. – V. 17. – P. 377–392.
72. Saito H. Magneto-optical studies of ferromagnetism in the II–VI diluted magnetic semiconductor $Zn_{1-x}Cr_xTe$ / H. Saito, V. Zayets, S. Yamagata, K. Ando // *Phys. Rev. B.* – 2002. – V. 66. – P. 081201 (4 pp.).
73. Karczewski G. Ferromagnetism in $(Zn,Cr)Se$ layers grown by molecular beam epitaxy / G. Karczewski, M. Sawicki, V. Ivanov [and others] // *J. Supercond.* – 2003. – V. 16. – P. 55–58.
74. Saito H. Room temperature ferromagnetism in a II–VI diluted magnetic semiconductor $Zn_{1-x}Cr_xTe$ / H. Saito, V. Zayets, S. Yamagata, K. Ando // *Phys. Rev. Lett.* – 2003. – V. 90. – P. 207202 (4pp.).
75. Fukushima T. Theoretical prediction of Curie temperature in $(Zn,Cr)S$, $(Zn,Cr)Se$ and $(Zn,Cr)Te$ by first principles calculations / T. Fukushima, K. Sato, H. Katayama-Yoshida, P.H. Dederichs // *Jpn. J. Appl. Phys.* – 2004. – V. 43. – P. L1416–L1418.
76. Ozaki N. Significant enhancement of ferromagnetism in $Zn_{1-x}Cr_xTe$ doped with iodine as an n-type dopant / N. Ozaki, N. Nishizawa, S. Marcet [and others] // *Phys. Rev. Lett.* – 2006. – V. 97. – P. 037201.

77. Bergqvist L. Magnetic percolation in diluted magnetic semiconductors / L. Bergqvist, O. Eriksson, J. Kudrnovský [and others] // *Phys. Rev. Lett.* – 2004. – V. 93. – P. 137202 (4pp.).

78. Kuroda S. Origin and control of high-temperature ferromagnetism in semiconductors / S. Kuroda, N. Nishizawa, K. Takita [and others] // *Nat. Mater.* – 2007. – V. 6. – P. 440–446.

79. Ishikawa K. Inhomogeneous Cr distribution and superparamagnetic behavior in magnetic semiconductor (Zn,Cr)Te / K. Ishikawa, N. Nishizawa, S. Kuroda [and others] // *AIP Conf. Proc.* – 2010. – V. 1199. – P. 419–420.

80. Dietl T. Self-organized growth controlled by charge states of magnetic impurities / T. Dietl // *Nat. Mater.* – 2006. – V. 5. – P. 673.

81. Kobayashi H. Structural analysis of the phase separation in magnetic semiconductor (Zn,Cr)Te / H. Kobayashi, Y. Nishio, K. Kanazawa [and others] // *Physica B: Condens. Matter.* – 2012. – V. 407. – P. 2947-2949.

82. Dijkstra J. Band-structure calculations, and magnetic and transport properties of ferromagnetic chromium tellurides (CrTe, Cr₃Te₄, Cr₂Te₃) / J. Dijkstra, H.H. Weitering, C.F. van Bruggen [and others] // *J. Phys.: Condens. Matter.* – 1989. – V. 1. – P. 9141–9161.

83. Ohta S. Pressure effect on the Curie temperature and thermal expansion of CrTe / S. Ohta, T. Kanomata, T. Kaneko, H. Yoshida // *J. Phys.: Condens. Matter.* – 1993. – V. 5. – P. 2759–2768.

84. Zhao Yu.-J. Zinc-blende half-metallic ferromagnets are rarely stabilized by coherent epitaxy / Yu.-J. Zhao, A. Zunger // *Phys. Rev. B.* – 2005. – V. 71. – P. 132403 (4 pp).

85. Nishio Y. Formation of Cr-rich nano-clusters and columns in (Zn,Cr)Te grown by MBE, in: Heinonen O.G. 2009 MRS Spring Meeting – Symposium FF – Novel Materials and Devices for Spintronics / O.G. Heinonen, S. Sanvito, V.A. Dediu, N. Rizzo. Cambridge: Cambridge University Press, 2009. – V. 1183. – P. 13–18.

86. Pekarek T.M. Magnetic measurements on ferromagnetic behavior in the bulk II–VI diluted magnetic semiconductor Zn_{1-x}Cr_xTe / T.M. Pekarek, D.J. Arenas, B.C. Crooker [and others] // *J. Appl. Phys.* – 2004. – V. 95. – P. 7178–7180.

87. Vallin J.T. EPR of Cr^{2+} in II–VI lattices / J.T. Vallin, G.D. Watkins // *Phys. Rev. B.* – 1974. – V. 9. – P. 2051–2072.
88. Cieplak M.Z. Optical charge transfer spectra and EPR spectra of Cr^{2+} (d^4) and Cr^{1+} (d^5) in CdTe / M.Z. Cieplak, M. Godlewski, J.M. Baranowski // *Phys. Status Solidi B.* – 1975. – V. 70. – P. 323–331.
89. Wu J.-M. Theoretical study of structural stabilities and magnetic properties of doped transition metals in MnTe vs ZnTe and CdTe: reduced clustering trend and enhanced magnetic coupling / J.-M. Wu, X.-Y. Chen, S.-Y. Lin, Y.-J. Zhao // *J. Appl. Phys.* – 2013. – V. 114. – P. 083905 (8 pp.).
90. Nouruzi-Khorasani A. An electron microscope study of defects in Cr-doped CdTe / A. Nouruzi-Khorasani, P.S. Dobson // *J. Cryst. Growth.* – 1988. – V. 92. – P. 208–214.
91. Ko K.Y. Temperature dependent magnetization in Cr-doped CdTe crystals / K.Y. Ko, M.G. Blamire // *Appl. Phys. Lett.* – 2006. – V. 88. – P. 172101 (3 pp.).
92. Ipser H. Transition metal-chalcogen systems VIII: the Cr-Te phase diagram / H. Ipser, K.L. Komarek, K.O. Klepp // *J. Less-Common Met.* – 1983. – V. 92. – P. 265–282.
93. Chattopadhyay G. The Cr-Te (chromium-tellurium) system / G. Chattopadhyay // *J. Phase Equilib.* – 1994. – V. 15. – P. 431–440.
94. Sreenivasan M.G. Systematic investigation of structural and magnetic properties in molecular beam epitaxial growth of metastable zinc-blende CrTe toward half-metallicity / M.G. Sreenivasan, J.F. Bi, K.L. Teo, T. Liew // *J. Appl. Phys.* – 2008. – V. 103. – P. 043908 (5 pp).
95. Bates C.H. The solubility of transition metal oxides in zinc oxide and the reflectance spectra of Mn^{2+} and Fe^{2+} in tetrahedral fields / C.H. Bates, W.B. White, R. Roy // *J. Inorg. Nucl. Chem.* – 1966. – V. 28. – P. 397–405.
96. Fukumura T. Magnetic properties of Mn-doped ZnO / T. Fukumura, Z. Jin, M. Kawasaki [and others] // *Appl. Phys. Lett.* – 2001. – V. 78. – P. 958–960.
97. Kim Y.M. Synthesis and magnetic properties of $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ films prepared by the sol–gel method / Y.M. Kim, M. Yoon, I.-W. Park [and others] // *Solid State Commun.* – 2004. – V. 129. – P. 175–178.

98. Jin Z. High throughput fabrication of transition-metal-doped epitaxial ZnO thin films: a series of oxide-diluted magnetic semiconductors and their properties / Z. Jin, T. Fukumura, M. Kawasaki [and others] // *Appl. Phys. Lett.* – 2001. – V. 78. – P. 3824–3826.
99. Rode K. Magnetic semiconductors based on cobalt substituted ZnO / K. Rode, A. Anane, R. Mattana [and others] // *J. Appl. Phys.* – 2003. – V. 93. – P. 7676–7678.
100. Wakano T. Magnetic and magneto-transport properties of ZnO:Ni films / T. Wakano, N. Fujimura, Y. Morinaga [and others] // *Physica E.* – 2001. – V. 10. – P. 260–264.
101. Norton D.P. Ferromagnetism in cobalt-implanted ZnO / D.P. Norton, M.E. Overberg, S.J. Pearton [and others] // *Appl. Phys. Lett.* – 2003. – V. 83. – P. 5488–5490.
102. Zhou S. Crystalline Ni nanoparticles as the origin of ferromagnetism in Ni implanted ZnO crystals / S. Zhou, K. Potzger, G. Zhang [and others] // *J. Appl. Phys.* – 2006. – V. 100. – P. 114304 (4 pp.).
103. Zhou S. Crystallographically oriented Co and Ni nanocrystals inside ZnO formed by ion implantation and postannealing / S. Zhou, K. Potzger, J. von Borany [and others] // *Phys. Rev. B.* – 2008. – V. 77. – P. 035209 (12 pp.).
104. Srivastava P. Probing origin of room temperature ferromagnetism in Ni ion implanted ZnO films with X-ray absorption spectroscopy / P. Srivastava, S. Ghosh, B. Joshi [and others] // *J. Appl. Phys.* – 2012. – V. 111. – P. 013715 (5 pp.).
105. Ankiewicz A.O. Ferromagnetic resonance on metal nanocrystals in Fe and Ni implanted ZnO / A.O. Ankiewicz, J.S. Martins, M.C. Carmo [and others] // *J. Appl. Phys.* – 2010. – V. 107. – P. 09B518 (3 pp.).
106. Zhou S. Ferromagnetic transition metal implanted ZnO: a diluted magnetic semiconductor? / S. Zhou, K. Potzger, Q. Xu [and others] // *Vacuum.* – 2009. – V. 83. – P. S13–S19.
107. Xu Q. Paramagnetism in Co-doped ZnO films / Q. Xu, S. Zhou, D. Markó [and others] // *J. Phys. D: Appl. Phys.* – 2009. – V. 42. – P. 085001 (5 pp.).
108. Yang Y.C. Room temperature multiferroic behavior of Cr-doped ZnO films / Y.C. Yang, C.F. Zhong, X.H. Wang [and others] // *J. Appl. Phys.* – 2008. – V. 104. – P. 064102 (4 pp.).

109. Xiong Z. Oxygen enhanced ferromagnetism in Cr-doped ZnO films / Z. Xiong, X.-C. Liu, S.-Y. Zhuo [and others] // *Appl. Phys. Lett.* – 2011. – V. 99. – P. 052513 (3 pp.).
110. Triboulet R. Fundamentals of the CdTe synthesis / R. Triboulet // *J. Alloys Compd.* – 2004. – V. 371. – P. 67–71.
111. Palosz W. Residual gas in closed systems – I: development of gas in fused silica ampoules / W. Palosz // *J. Cryst. Growth.* – 2004. – V. 267. – P. 475–483.
112. Popovych V.D. Structural investigations and phase identification in (Cd, Cr)Te alloys / V.D. Popovych, P. Sagan, M. Bester [and others] // *J. Mater. Sci.* – 2016. – V. 51. – P. 4618–4626.
113. Popovych V.D. The effect of chlorine doping concentration on the quality of CdTe single crystals grown by the modified physical vapor transport method / V.D. Popovych, I.S. Virt, F.F. Sizov [and others] // *J. Cryst. Growth.* – 2007. – V. 308. – P. 63–70.
114. Popovych V.D. Heavy doping of CdTe single crystals by Cr ion implantation / V.D. Popovych, R. Böttger, R. Heller [and others] // *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B.* – 2018. – V. 419. – P. 26–31.
115. Ziegler J.F. The stopping and range of ions in solids / J.F. Ziegler, J.P. Biersack, U. Littmark. New York: Pergamon Press, 1985. – 321 p.
116. Popovych A.V. Infrared extinction in heavily doped CdTe:Cr single crystals at room temperature / A.V. Popovych, V.D. Popovych, P. Potera, L.V. Orshanskyi, I.D. Stolyarchuk // *Semicond. Sci. Technol.* – 2025. – V. 40, No. 8. – P. 085001 (12 pp.)
117. Popovych A.V. Structural, morphological, and compositional evolution of chemically polished CdTe surfaces under heavy Cr⁺ ion implantation / A.V. Popovych, V.D. Popovych, R. Mroczka, P. Dłuzewski, M. Gołębiowski, P. Sagan, P. Drózdź, Y.V. Pavlovskyy, I.I. Demkiv, R. Zdyb, M. Kuzma, I.D. Stolyarchuk // *Appl. Surf. Sci.* – 2026. – V. 739. – P. 166947 (15 pp.)
118. Durose K. Extended defects, in: Triboulet R. CdTe and related compounds: physics, defects, hetero- and nano-structures, crystal growth, surfaces and applications. Physics, CdTe-based nanostructures, CdTe-based semimagnetic semiconductors, defects / R. Triboulet, P. Siffert. Amsterdam: Elsevier, 2010. – 418 p.

119. Hähnert I. Relation between dislocation density, bulk electrical properties and ohmic contacts of CdTe / I. Hähnert, M. Wienecke // Mater. Sci. Eng. B. – 1993. – V. 16. – P. 168–171.
120. Weirauch D.F. A study of lapping and polishing damage in single-crystal CdTe / D.F. Weirauch // J. Electrochem. Soc. – 1985. – V. 132. – P. 250–254.
121. Šik O. Determining the sub-surface damage of CdTe single crystals after lapping / O. Šik, L. Škvarenina, O. Čaha [and others] // J. Mater. Sci.: Mater. Electron. – 2018. – V. 29. – P. 9652–9662.
122. Tomashik V.N. Chemical treatment of the CdTe and $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ surfaces, in: Triboulet R. CdTe and related compounds: physics, defects, hetero- and nano-structures, crystal growth, surface and applications. Crystal growth, surface and applications / R. Triboulet, P. Siffert. Amsterdam: Elsevier, 2010. – 280 p.
123. Kim J.H. Magnetic properties of epitaxially grown semiconducting $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ thin films by pulsed laser deposition / J.H. Kim, H. Kim, D. Kim [and others] // J. Appl. Phys. – 2002. – V. 92. – P. 6066–6071.
124. Eason R.W. Pulsed laser deposition of thin films: applications-led growth of functional materials / Ed. by R.W. Eason. Hoboken: John Wiley & Sons, Inc., 2007. – 682 p.
125. Singh R.K. Pulsed-laser evaporation technique for deposition of thin films: physics and theoretical model / R.K. Singh, J. Narayan // Phys. Rev. B. – 1990. – V. 41. – P. 8843–8859.
126. Zhang D. Laser synthesis and processing of colloids: fundamentals and applications / D. Zhang, B. Gökce, S. Barcikowski // Chem. Rev. – 2017. – V. 117. – P. 3990–4103.
127. Stolyarchuk I. Structural, optical and magnetic studies of the thin films and nanoparticles of ZnCoO prepared by pulsed laser ablation / I. Stolyarchuk, O. Kuzyk, I. Stefanuik, O. Dan'kiv, A. Popovych, A. Stolyarchuk // Phys. Chem. Solid State. – 2026. – V. 27, No. 2. – P. 409–419.

128. Carcia P.F. Transparent ZnO thin-film transistor fabricated by rf magnetron sputtering / P.F. Carcia, R.S. McLean, M.H. Reilly, G. Nunes, Jr. // *Appl. Phys. Lett.* – 2003. – V. 82. – P. 1117–1119.

129. Ondo-Ndong R. Structural properties of zinc oxide thin films prepared by rf magnetron sputtering / R. Ondo-Ndong, F. Pascal-Delannoy, A. Boyer [and others] // *Mater. Sci. Eng. B.* – 2003. – V. 97. – P. 68–73.

130. Lim S.J. ZnO thin films prepared by atomic layer deposition and rf sputtering as an active layer for thin film transistor / S.J. Lim, S. Kwon, H. Kim // *Thin Solid Films.* – 2008. – V. 516. – P. 1523–1528.

131. Popovych V.D. The effect of doping with halogens on the hardness of vapour grown CdTe single crystals / V.D. Popovych, Yu.V. Pavlovskyy // *J. Cryst. Growth.* – 2022. – V. 584. – P. 126585 (16 pp.)

132. Wilson R.G. Secondary ion mass spectrometry: a practical handbook for depth profiling and bulk impurity analysis / R.G. Wilson, F.A. Stevie, C.W. Magee. New York: John Wiley & Sons, 1989. – 284 p.

133. Кучерук В.Ю. Синхронний детектор з розширенням динамічним діапазоном входних сигналів / В.Ю. Кучерук, П.І. Кулаков, Д.В. Мостовий, А.П. Кулакова // *Збірник наукових праць ОДАТРЯ.* – 2017. – Т. 2, № 11. – С. 52-57.

134. Ganetsos T. Electrical properties and Raman study of In-doped effects in CdTe / T. Ganetsos, E. Belas, B.A. Kotsos // *Procedia Eng.* – 2011. – V. 25. – P. 354–357.

135. Popovych V.D., Dluzewski P., Morawiec K. [and others]. Doping-induced phase separation in (Cd,Cr)Te magnetic materials. XIX International Freik Conference on Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems, October 09–14, 2023, Ivano-Frankivsk, Ukraine – p. 45.

136. Popovych A.V., Rehei M.A., Shakleina I.O., Popovych V.D. Doping-induced second phases in vapour-grown CdTe crystals. Proceedings of the XI-th International Conference “Topical Problems of Semiconductors Physics”. Drohobych, Ukraine, May 27–31, 2024 – p. 23.

137. Popovych A.V., Popovych V.D., Stolyarchuk I.D. Heavy Cr doping and phase separation in CdTe single crystals. Materials of XII International Conference “Topical Problems of Semiconductor Physics”, May 25–28, 2026, Drohobych, Ukraine – p. 21–22.

138. V.D. Popovych, A.V. Popovych, R. Böttger, [and others]. Structure, phase composition and magnetism of CdTe crystals implanted with high fluence of Cr^+ ions. II Międzynarodowa Konferencja “Bezpieczeństwo Energetyczno-Ekologiczne Surowców Rozproszonych” (Książka Abstraktów), 25 kwietnia 2025 r., Stalowa Wola, Polska – str. 59–60.

139. В.Д. Попович, А.В. Попович, І.Д. Столярчук [та ін.]. Структура, фазовий склад та магнетизм монокристалів CdTe, імплантованих високими дозами іонів Cr^+ . Тези доповідей X Української наукової конференції з фізики напівпровідників УНКФН-10, 26-30 травня 2025 року, Ужгород, Україна – ст. 357–358.

140. А.В. Попович, В.Д. Попович, R. Mroczka, [та ін.]. Дослідження поверхні монокристалічного CdTe, імплантованих іонами хрому. Тези доповідей X Української наукової конференції з фізики напівпровідників УНКФН-10, 26–30 травня 2025 року, Ужгород, Україна – ст. 388–389.

141. Popovych, V.D., Popovych, A.V., Potera, P. [та ін.]. Structure, phase composition, morphology, and magnetism of heavily Cr^+ -implanted CdTe layers for spintronic applications. XX International Freik Conference on Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems, October 6-10, 2025, Ivano-Frankivsk, Ukraine – p. 116.

142. Popovych A.V., Popovych V.D., Dluzewski P. [and others]. Microstructure, phase composition, and magnetism of highly Cr^+ -implanted CdTe crystals. Materials of XII International Conference “Topical Problems of Semiconductor Physics”, May 25-28, 2026, Drohobych, Ukraine – p. 14.

143. Stolyarchuk I. Growth of $\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}$ thin films and their structural, optical and magneto-optical properties / I. Stolyarchuk, O. Kuzyk, O. Dan’kiv [and others]// Coatings. – 2023. – V. 13, No. 3. – P. 601 (13 pp.).

144. I. Stolyarchuk, O. Kuzyk, O. Dan’kiv [and others]. Structural, optical and magneto-optical properties of ZnMeO (Me – Mn, Co, Ni) thin films. Тези доповідей X

Української наукової конференції з фізики напівпровідників УНКФН-10, 26–30 травня 2025 року, Ужгород, Україна – ст. 153–154.

145. Stolyarchuk, I.D., Kuzyk O.V., Stefanuik I. [and others]. Structural, optical and magnetic studies of ZnCoO thin films and nanoparticles. XX International Freik Conference on Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems, October 6-10, 2025, Ivano-Frankivsk, Ukraine – p. 114.

146. I. Stolyarchuk, O. Kuzyk, A. Stolyarchuk [and others]. Magneto-optical studies of low-dimensional structures of CdMnTe prepared by pulsed laser deposition. Materials of the international scientific and technical conference "Laser Technologies. Lasers and Their Application" (LTLA-2025), June 26-27, 2025, Truskavets, Ukraine – p. 29.

147. Popovych V.D., Dluzewski P., Morawiec K. [and others]. Doping-induced extrinsic magnetism in CdTe:Cr crystals. Proceedings of the XI-th International Conference "Topical Problems of Semiconductors Physics". Drohobych, Ukraine, May 27–31, 2024 – p. 20.

148. American Society for Testing and Materials (ASTM) X-ray powder data file, card No. 15-0770.

149. Tsai D.S. A simple method for the determination of lattice parameters from powder X-ray diffraction data / D.S. Tsai, T.S. Chin, S.E. Hsu, M.P. Hung // Mater. Transaction, JIM. – 1989. – V. 30. – P. 474–479.

150. Shannon R.D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides / R.D. Shannon // Acta Crystallogr. A. – 1976. – V. 32. – P. 751–767.

151. I.D. Stolyarchuk, V.D. Popovych, A.V. Popovych [and others].]Magnetism of highly doped CdTe:Cr crystals with quasi-2D dopant-related precipitates. Program & book of abstracts of Workshop "Magnetism for Ukraine Initiative" of IEEE Magnetism Society, November 14, 2024, Kyiv, Ukraine – p. 39–40.

152. Popovych V.D., Dluzewski P., Morawiec K. [and others]. Magnetism of highly doped CdTe:Cr crystals with self-assembled doping-induced nanoprecipitates. Abstract book of the International research and practice conference "Nanotechnology and nanomaterials" (NANO-2023), August 16–19, 2023, Bukovel, Ukraine – p. 568.

153. K. Durose. Extended Defects in CdTe, in: Triboulet R. CdTe and related compounds: physics, defects, hetero- and nano-structures, crystal growth, surface and applications. Crystal growth, surface and applications / R. Triboulet, P. Siffert. Amsterdam: Elsevier, 2010. – 280 p.

154. Міжнародний центр дифракційних даних (ICDD). База даних PDF-4+. Код картки 04-0002-1411.

155. Popovych V.D. Structural investigations and phase identification in (Cd, Cr)Te alloys / V.D. Popovych, P. Sagan, M. Bester [and others] // J. Mater. Sci. – 2016. – V. 51. – P. 4618–4626.

156. Shiojiri M. The structure of vacuum-deposited films of cadmium telluride / M. Shiojiri, E. Suito // Jpn. J. Appl. Phys. – 1964. – V. 3. – P. 314–319.

157. Shen J. Characterization of precipitates in CdTe and $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ grown by vertical Bridgman–Stockbarger technique / J. Shen, D.K. Aidun, L. Regel, W.R. Wilcox // J. Cryst. Growth – 1993. – V. 132. – P. 250–260.

158. Suzuki H. Segregation of solute atoms to stacking faults / H. Suzuki // J. Phys. Soc. Jpn. – 1962. – V. 17. – P. 322–325.

159. Xu S. Bonding and spectral character of Cr doped CdTe, CdSe and CdS nano-clusters / S. Xu, J. Du, C. Wang [and others] // J. Chem. Res. – 2015. – V. 39. – P. 688–693.

160. Bonef B., Boukari H., Grenier A. Atomic scale structural characterization of epitaxial (Cd, Cr)Te magnetic semiconductor / B. Bonef, H. Boukari, A. Grenier [and others] // Microsc. Microanal. – 2017. – V. 23. – P. 717–723.

161. Nday J.-O. Thermal diffusion of Cr^{2+} in bulk ZnSe / J.-O. Nday, K. Chattopadhyay, O.O. Adetunji [and others] // J. Cryst. Growth – 2002. – V. 240. – P. 176–184.

162. Prasad R. Thermodynamic properties of Cr_{1-x}Te for $x = 0.546$ and 0.526 . / R. Prasad, V.S. Iyer, Z. Singh [and others] // J. Chem. Thermodyn. – 1988. – V. 20. – P. 319–322.

163. Viswanathan R. Thermochemistry of metal-rich chromium telluride and its role in fuel–clad chemical interactions / R. Viswanathan, M. Sai Baba, D. Darwin Albert Raj [and others] // J. Nucl. Mater. – 1989. – V. 167. – P. 94–104.

164. Alcock C.B. Vapour pressure equations for the metallic elements: 298–2500K. / C.B. Alcock, V.P. Itkin, M.K. Horrigan // *Can. Metall. Q.* – 1984. – V. 23. – P. 309–313.
165. Su C.-H. Vapor growth and characterization of Cr-doped ZnSe crystals. / C.-H. Su, S. Feth, M.P. Volz [and others] // *J. Cryst. Growth.* – 1999. – V. 207. – P. 35–42.
166. Sagan P. RHEED study of the (110) cleavage surface of CdTe:Cr single crystals / P. Sagan, M. Kuzma // *Surface Sci.* – 2007. – V. 601. – P. 1212–1217.
167. S. Hasegawa. Reflection High-Energy Electron Diffraction, in: Kaufmann E.N. Characterization of materials / E.N. Kaufmann. Hoboken: John Wiley & Sons, Inc., 2003. – 2438 p.
168. Hafez M.A. Review: Geometric interpretation of reflection and transmission RHEED patterns / M.A. Hafez, M.K. Zayed, H.E. Elsayed-Ali // *Micron.* – 2022. – V. 159. – P. 103286.
169. Ichimiya A. Reflection High-Energy Electron Diffraction / A. Ichimiya, P.I. Cohen. Cambridge: Cambridge University Press, 2004. – 366 p.
170. Міжнародний центр дифракційних даних (ICDD). База даних PDF-4+. Код картки 04-002-1411.
171. Національний інститут стандартів і технологій США (NIST). Код картки 03-065-2312
172. Міжнародний центр дифракційних даних (ICDD). База даних PDF-4+. Код картки 01-071-2246.
173. Міжнародний центр дифракційних даних (ICDD). База даних PDF-4+. Код картки 01-086-2500.
174. Duke C.B. Dynamical analysis of low-energy-electron-diffraction intensities from CdTe(110) / C.B. Duke, A. Paton, W.K. Ford [and others] // *Phys. Rev. B.* – 1981. – V. 24. – P. 3310–3317.
175. Lu Y.-C. A study of polar CdTe (111) surfaces using angle resolved X-ray photoelectron and Auger electron spectroscopy and low-energy electron diffraction / Y.-C. Lu, R.S. Feigeison, R.K. Route // *J. Appl. Phys.* – 1990. – V. 87. – P. 2583–2590.

176. Ozaki T. Thermal treatment of CdTe surfaces for radiation detectors / T. Ozaki, Y. Iwase, H. Takamura, M. Ohmori // Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A. – 1996. – V. 380. – P. 141–144.

177. Kochanowska D.M. Effect of surface preparation on contact properties to high resistivity $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te:In}$ / D.M. Kochanowska, A. Masłowska, A. Seweryn [and others] // Appl. Surf. Sci. – 2026. V. – 715. – P. 16540-1–13.

178. Xiaoqin W. Surface passivation of CdZnTe wafers / W. Xiaoqin, J. Wanqi, L. Qiang, G. Zhi // Mater. Sci. Semicond. Processing. – 2005. – V. 8. – P. 615–621.

179. Zhang Z. A novel approach of chemical mechanical polishing for cadmium zinc telluride wafers / Z. Zhang, B. Wang, P. Zhou [and others] // Sci. Reports. – 2016. – V. 6. – P. 6891-1–6891-7.

180. Rhiger D.R. Solid-state quaternary phase equilibrium diagram for the Hg-Cd-Te-O system / D.R. Rhiger, R.E. Kvaas // J. Vac. Sci. Technol. – 1983. – V. A1. – P. 1712–1718.

181. Mayol R. Total and transport cross sections for elastic scattering of electrons by atoms / R. Mayol, F. Salvat // Atomic Data Nucl. Data Tables. – 1997. – V. 65. – P. 55–154.

182. Cassidy C. Measurement and analysis of the mean free path governing high-energy electron scattering in CdTe, via off-axis electron holography / C. Cassidy, H. Adaniya, T. Shintake // J. Appl. Phys. – 2021. – V. 129. – P. 055109-1–055109-12.

183. Wu T.B. Study on polished and etched surfaces of polar (111) CdTe by X-ray photoelectron spectroscopy and grazing-incidence X-ray diffraction / T.B. Wu, J.S. Chen, C.D. Chiang [and others] // J. Appl. Phys. – 1992. V. 71. – P. 5212–5216.

184. Solzbach U. Sputter cleaning and dry oxidation of CdTe, HgTe, and $\text{Hg}_{0.8}\text{Cd}_{0.2}\text{Te}$ surfaces / U. Solzbach, H.J. Richter // Surf. Sci. – 1980. – V. 97. – P. 191–205.

185. Heske C. Preparation and termination of well-defined CdTe(100) and Cd(Zn)Te(100) surfaces / C. Heske, U. Winkler, H. Neureiter [and others] // Appl. Phys. Lett. – 1997. – V. 70. – P. 1022–1024.

186. Leo G. Specific behaviour of CdTe ion implantation damage / G. Leo, A.V. Drigo, A. Traverse // Mater. Sci. Eng. – 1993. – V. 16. – P. 123–127.

187. Leo G. *In situ* transmission electron microscopy study of dislocation loops induced by P implantation in CdTe single crystals / G. Leo, M.-O. Ruault // J. Appl. Phys. – 1993. – V. 73. – P. 2234–2238.

188. Malherbe J.B. Sputtering of compound semiconductor surfaces. II. Compositional changes and radiation-induced topography and damage / J.B. Malherbe // Critical Rev. Solid State Mater. Sci. – 1994. – V. 19. – P. 129–195.

189. Tripathi J.K. Low energy Ar^+ ion irradiation induced surface modification in cadmium zinc telluride / J.K. Tripathi, S.S. Harilal, A. Hassanein // Mater. Res. Express. – 2014. – V. 1. – P. 035904-1–035904-15.

190. Bensalah H. Characterization of CdZnTe after argon ion beam bombardment / H. Bensalah, V. Hortelano, J.L. Plaza [and others] // J. Alloys Compounds. – 2012. – V. 543 – P. 233–238.

191. Kaufmann E. PbTe and SnTe quantum dot precipitates in a CdTe matrix fabricated by ion implantation / E. Kaufmann, T. Schwarzl, H. Groiss [and others] // J. Appl. Phys. – 2009. – V. 106. – P. 043105-1–043105-5.

192. Cullity B.D. Elements of X-ray diffraction / B.D. Cullity, S.R. Stock. Upper Saddle River: Prentice Hall, 2001. – 664 p.

193. А.В. Попович, В.Д. Попович, Р. Потера, І.Д. Столярчук. Інфрачервоне гасіння у сильнолегованих монокристалах CdTe:Cr за кімнатної температури. Збірник тез конференції молодих вчених з фізики напівпровідників “Лашкарьовські читання – 2025” з міжнародною участю, 3–4 квітня 2025 року, Київ, Україна. – ст. 43–44.

194. Popovych, A.V., Popovych, V.D., Potera, P. [and others]. Infrared extinction and photoluminescence of highly doped CdTe:Cr single crystals. XX International Freik Conference on Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems, October 6-10, 2025, Ivano-Frankivsk, Ukraine – p. 196.

195. Fox M. Optical properties of solids / M. Fox. – Oxford: Oxford University Press, 2001. – 305 p.

196. Hlídaek P. Refractive index of CdTe: spectral and temperature dependence / P. Hlídaek, J. Bok, R. Grill // J. Appl. Phys. – 2001. – V. 90. – P. 1672–1674.

197. Попович В.Д. Вплив передростового відпалу вихідного матеріалу на властивості неочищених монокристалів телуриду кадмію, отриманих методом сублімації / В.Д. Попович, Ю.П. Гнатенко, П.М. Буківський, П. Потера // УФЖ. – 2012. – Т. 57, № 8. – С. 844–848.
198. Dow J.D. Towards a unified theory of Urbach's rule and exponential absorption edge / J.D. Dow, D. Redfield // *Phys. Rev. B.* – 1972. – V. 5. – P. 594–610.
199. Fonthal G. Temperature dependence of the band gap energy of crystalline CdTe / G. Fonthal, L. Tirado-Mejía, J.I. Marín-Hurtado [and others] // *Phys. Chem. Sol.* – 2012. – V. 61. – P. 579–583.
200. Kireev P.S. Absorption spectrum of cadmium telluride at the longwave fundamental band edge / P.S. Kireev, L.V. Volkova, V.V. Volkov [and others] // *Sov. Phys. Semicond.* – 1972. – No. 6. – P. 109–115.
201. Mullins J.T. High temperature optical properties of cadmium telluride / J.T. Mullins, J. Carles, A.W. Brinkman // *J. Appl. Phys.* 1997. – V. 81. – P. 6374–6379.
202. Belas E. High temperature optical absorption edge of CdTe single crystal / E. Belas, Š. Uxa, R. Grill [and others] // *J. Appl. Phys.* 2014. – V. 116. – P. 103521 (7pp.).
203. Kurik M.V. Urbach rule / M.V. Kurik // *Phys. Stat. Sol. (a).* – 1971. – V. 8. – P. 10–45.
204. Segall R. Optical absorption edge in CdTe: Theoretical / R. Segall // *Phys. Rev.* – 1966. – V. 150. – P. 734–747.
205. Popovych V.D. Structural and compositional investigations of vapour grown CdTe:Cr single crystals / V.D. Popovych, P. Sagan, M. Bester [and others] // *J. Cryst. Growth.* – 2015. – V. 426. – P. 173–179.
206. Shklovskii B.I. Electronic properties of doped semiconductors / B.I. Shklovskii, A.L. Efros. Berlin: Springer-Verlag, 1984. – 395 p.
207. Popovych V.D. Effect of chlorine impurities on the long-wavelength absorption edge of CdTe single crystals / V.D. Popovych, P. Potera, I.S. Virt [and others] // *Semiconductors.* – 2009. – V. 43. – P. 730–734.
208. Bonch-Bruevich V.L. The electron theory of heavily doped semiconductors / V.L. Bonch-Bruevich, I.P. Zvyagin, R. Kajper. Amsterdam: Science, 1981. – 385 p.

209. Schall M. Fundamental and second-order phonon processes in CdTe and ZnTe / M. Schall, M. Walther, P. Uhd Jepsen // *Phys. Rev. B.* – 2001. – V. 64. – P. 094301 (8 pp.).
210. Hömmerich U. Crystal growth and infrared spectroscopy of Cr:Cd_{1-x}Zn_xTe and Cr:Cd_{1-x}Mg_xTe / U. Hömmerich, A.G. Bluiett, I.K. Jones [and others] // *J. Cryst. Growth.* – 2006. – V. 287. – P. 243–247.
211. Hömmerich U. Mid-infrared laser development based on transition metal doped cadmium manganese telluride / U. Hömmerich, J.T. Seo, A. Bluiett [and others] // *J. Lumin.* – 2000. – V. 87–89. – P. 1143–1145.
212. van de Hulst H.C. Light scattering by small particles / H.C. van de Hulst. – New York: Dover Publication, 1981. – 470 p.
213. Mischenko M.I. Light scattering by nonspherical particles. Theory, measurements, and applications / ed. M.I. Mishchenko, J.W. Hovenier, L.D. Travis. – San Diego: Academic Press, 2000. – 690 p.
214. Becker U. Characterization of p-type CdTe Bridgman crystals by infrared extinction spectra / U. Becker, P. Rudolph, R. Boyn [and others] // *Phys. Stat. Sol. (a).* – 1990. – V. 120. – P. 653–660.
215. Yadava R.D.S. Precipitation in CdTe crystals studied through Mie scattering / R.D.S. Yadava, B.S. Sundershesu, M. Anandan [and others] // *J. Electron. Mater.* – 1994. – V. 23. – P. 1349–1357.
216. Hömmerich U. Comparison of the optical properties of diffusion-doped polycrystalline Cr:ZnSe and Cr:CdTe windows / U. Hömmerich, I.K. Jones, E.E. Nyein, S.B. Trivedi // *J. Cryst. Growth.* – 2006. – V. 287. – P. 450–453.
217. Lu X. Raman electron paramagnetic resonance in Zn_{1-x}Cr_xTe and Cd_{1-x}Cr_xTe / X. Lu, S. Tsoi, I. Miotkowski [and others] // *Phys. Rev. B.* – 2007. – V. 75. – P. 155206 (9pp).
218. Stefaniuk I. EPR spectra of Cr in CdTe crystals / I. Stefaniuk, M. Bester, I.S. Virt, M. Kuzma // *Acta Phys. Polonica A.* – 2005. – V. 108. – P. 413–418.
219. Berding M.A. Native defects in CdTe / M.A. Berding // *Phys. Rev. B.* – 1999. – V. 60. – P. 8943–8950.

220. Yujie L. Point defects in CdTe / L. Yujie, M. Guoli, J. Wanqi // J. Cryst. Growth. – V. 256. – 2003. – P. 266–275
221. Kosyak V.V. Ensemble of point defects in CdTe single crystals and films in the case of full equilibrium and quenching / V.V. Kosyak, A.S. Opanasyuk, I.Yu. Protsenko // Functional Materials. – V. 12. – 2005. – P. 797–806.
222. Gupta S. Contrasting character of Cr and Mn solitary dopants in CdTe / S. Gupta, D. Caliste, P. Pochet // Materials Today Quantum. – 2025. – V. 6. – P. 100032 (11pp.).
223. Ilashchuk M.I. Influence of Cr doping on optical and photoluminescent properties of CdTe / M.I. Ilashchuk, O.A. Parfenyuk, K.S. Ulyanytskiy [and others] // Semicond. Phys., Quantum Electron. Optoelectron. – 2010. – V. 13. – P. 91–94.
224. Vul B.M. Infrared absorption in p-type CdTe / B.M.Vul, V.M. Salman, V.A. Chapnin // Sov. Phys. Semiconductors. – 1970. – V. 4. – P. 52–56.
225. Jensen B. Free carrier absorption in n-type CdTe / B. Jensen // J. Phys. Chem. Solids. – 1973. – V. 34. – P. 2235–2245.
226. Sen S. Infrared absorption behavior in CdZnTe substrates / S. Sen, D.R. Rhiger, C.R. Curtis [and others] // J. Electron. Mater. – 2001. – V. 30. – P. 611–618.
227. Yujie L. Infrared transmission spectra of $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ ($x=0.04$) crystals / L. Yujie, G. Zhi, L. Guoqiang, J. Wangqi // J. Electron. Mater. – 2004. – V. 33. – P. 861–866.
228. Tuschel D. Why are the Raman spectra of crystalline and amorphous solids different / D. Tuschel // Spectroscopy. – 2017. – V. 32. – P. 26–33.
229. Champarnaud-Mesjard J.C. Crystal structure, Raman spectrum and lattice dynamics of a new metastable form of tellurium dioxide: $\gamma\text{-TeO}_2$ / J.C. Champarnaud-Mesjard, S. Blanchandin, P. Thomas [and others] // J. Phys. Chem. Sol. – 2000. – V. 61. – P. 1499–1507.
230. Kabalci I. Microstructure and crystallization properties of $\text{TeO}_2\text{-PbF}_2$ glasses / I. Kabalci, G. Özen, M.L. Öveçoğlu // J. Raman Spectrosc. – 2009. – V. 40. – P. 272–276.
231. Vasileiadis T. Photo-induced oxidation and amorphization of trigonal tellurium: A means to engineer hybrid nanostructures and explore glass structure under spatial confinement / T. Vasileiadis, S.N. Yannopoulos // J. Appl. Phys. – 2014. – V. 116. – P. 103510 (8 pp.).

232. Feng Z.C. Ongoing multiphonon resonant Raman scattering and luminescence near the $E_0 + \Delta_0$ gap in epitaxial CdTe films / Z.C. Feng, S. Perkowitz, J.M. Wrobel, J.J. Dubowski // *Phys. Rev. B.* – 1989. – V. 39. – P. 12997–13000.

233. Islam S.S. Forbidden one-LO-phonon resonant Raman scattering and multiphonon scattering in pure CdTe crystals / S.S. Islam, S. Rath, K.P. Jain [and others] // *Phys. Rev. B.* – 1992. – V. 46. – P. 4982–4985.

234. Amirtharaj P.M. Raman scattering study of the properties and removal of excess Te on CdTe surfaces / P.M. Amirtharaj, F.H. Pollak // *Appl. Phys. Lett.* – 1984. – V. 45. – P. 789–791.

235. Manjón F.J. Anomalous Raman modes in tellurides / F.J. Manjón, S. Gallego-Parra, P. Rodríguez-Hernández [and others] // *J. Mater. Chem. C.* – 2021. – V. 9. – P. 6277–6289.

236. Artamonov V.V. Raman scattering by tellurium films on CdTe single crystals / V.V. Artamonov, M.Ya. Valakh, V.V. Strel'chuk [and others] // *J. Appl. Spectroscopy.* – 1988. – V. 48. – P. 653–655.

237. Jayaraman A. A high pressure Raman study of TeO_2 to 30 GPa and pressure-induced phase changes / A. Jayaraman, G.A. Kourouklis // *Pramana – J. Phys.* – 1991. – V. 36. – P. 133–141.

238. Pine A.S. Raman scattering in paratellurite, TeO_2 / A.S. Pine, G. Dresselhaus // *Phys. Rev. B.* – 1972. – V. 5. – P. 4087–4093.

239. Rai B.K. Controlled micro oxidation of CdTe surface by laser irradiation: A micro-spectroscopic study / B.K. Rai, H.D. Bist, R.S. Katiyar [and others] // *J. Appl. Phys.* – 1996. – V. 80. – P. 477–481.

240. Caballero-Briones F. Compositional mixture in R.F. sputtered CdTe oxide films. Raman spectroscopy results / F. Caballero-Briones, A. Zapata-Navarro, A. Martel [and others] // *Superficies y Vacío.* – V. 2003. – V. 16. – P. 38-42.

241. Bai Z. Oxidation of CdTe thin film in air coated with and without a CdCl_2 layer / Z. Bai, D. Wang // *Phys. Status Solidi A.* – 2012. – V. 209. – P. 1982–1987.

242. Smirnov M. Raman spectra and structural peculiarities of $\text{TeO}_2\text{--TeO}_3$ mixed oxides / M. Smirnov, V. Kuznetsov, E. Roginskii [and others] // J. Phys.: Condens. Matter. – 2018. – V. 30. – P. 475403 (20 pp.).
243. Shin S.H. Characterization of Te precipitates in CdTe crystals / S.H. Shin, J. Bajaj, L.A. Moudy, D.T. Cheung // Appl. Phys. Lett. – V. 1983. – 43. – P. 68–70.
244. Levy M. Characterization of CdTe substrates and MOCVD $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ epilayers by Raman, photoluminescence and X-ray diffraction techniques / M. Levy, N. Amir, E. Khanin [and others] // J. Cryst. Growth. – 1998. – V. 187. – P. 367–372.
245. Al-Mebir A.A. Effect of *in situ* thermal annealing on structural, optical, and electrical properties of CdS/CdTe thin film solar cells fabricated by pulsed laser deposition / A.A. Al-Mebir, P. Harrison, A. Kadhim [and others] // Adv. Cond. Matter Phys. – 2016. – P. 1–8.
246. Guo Y. CVD growth of large-scale and highly crystalline 2D chromium telluride nanoflakes / Y. Guo, L. Kang, S. Yu [and others] // Chem. Nano Mat. – 2021. – V. 7. – P. 323–327.
247. Chen C. Air-stable 2D Cr_5Te_8 nanosheets with thickness-tunable ferromagnetism / C. Chen, X. Chen, C. Wu [and others] // Adv. Mater. – 2022. – V. 34. – P. 2107512 (10 pp.).
248. Yang J. Chemical vapor deposition of large-area ultrathin Cr_3Te_4 nanosheets with robust ferromagnetism / J. Yang, J.W. Ng, C. Zhu [and others] // 2D Mater. – 2025. – V. 12. – P. 015002 (9 pp.).
249. Bodin C. Growth, structural, and optical properties of II–VI layers: (001) CdMnTe grown by molecular-beam epitaxy / C. Bodin, J. Cibert, W. Grieshaber [and others] // J. Appl. Phys. – 1995. – V. 77. – P. 1069–1081.
250. Brandt N.B. Semimagnetic semiconductors / N.B. Brandt, V.V. Moshchalkov // Adv. Phys. – 1984. – V. 33. – P. 193–256.
251. Karamat S. Structural, optical and magnetic properties of $(\text{ZnO})_{1-x}(\text{MnO}_2)_x$ thin films deposited at room temperature / S. Karamat, S. Mahmood, J.J. Lin [and others] // Appl. Surf. Sci. – 2008. – V. 254. – P. 7285–7289.

252. Hauschild R. Temperature dependent band gap and homogeneous line broadening of the exciton emission in ZnO / R. Hauschild, H. Priller, M. Decker [and others] // *Phys. Status Solidi C*. – 2006. – V. 3. – P. 976–979.

253. Gaj J.A. Introduction to the physics of diluted magnetic semiconductors / Ed. by J.A. Gaj, J. Kossut. Berlin: Springer, 2010. – 469 p

254. Vaksman Yu.F. Preparation and optical properties of ZnSe:Ni crystals / Yu.F. Vaksman, Yu.A. Nitsuk, V.V. Yatsun [and others] // *Semiconductors*. – 2010. – V. 44. – P. 141–144.

255. Gopalakrishnan R. Nanostructure, optical and photoluminescence properties of $\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}$ nanoclusters by co-precipitation method / R. Gopalakrishnan, S. Muthukumaran // *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* – 2012. – V. 24. – P. 1069–1080.

256. Wang A. Field-dependent anisotropic room-temperature ferromagnetism in Cr_3Te_4 / A. Wang, A. Rahman, Z. Du [and others] // *Phys. Rev. B*. – 2023. – V. 108. – P. 094429.

257. Yamaguchi M. Magnetic properties of Cr_3Te_4 in ferromagnetic region / M. Yamaguchi, T. Hashimoto // *J. Phys. Soc. Jpn.* – 1972. – V. 32. – P. 635–638.

258. Saqib M. Comparative studies of “3d” transition metals (Co, Mn, Ni) doped ZnO nanoparticles for visible light degradation of methylene blue / M. Saqib, S.U. Rahman, S. Ali [and others] // *Mater. Today Commun.* – 2023. – V. 37. – P. 107335.

259. Viswanatha R. Synthesis and characterization of Mn-doped ZnO nanocrystals / R. Viswanatha, S. Sapra, S. Sen Gupta [and others] // *J. Phys. Chem. B*. – 2004. – V. 108. – P. 6303–6310.

260. Dorain P.B. Electron paramagnetic resonance of manganese (II) in hexagonal zinc oxide and cadmium sulfide single crystals / P.B. Dorain // *Phys. Rev.* – 1958. – V. 112. – P. 1058–1060.

261. Misra S.K. Estimation of Mn^{2+} zero-field splitting parameters from a polycrystalline EPR spectrum / S.K. Misra // *Physica B: Condens. Matter*. – 1997. – V. 240. – P. 183–197.

262. Bender C.J. Computational and instrumental methods in EPR / C.J. Bender, L.J. Berliner. New York: Springer, 2006. – 222 p.

263. Yüksel Price B. Effects of MnO doping on the electronic properties of zinc oxide: 406 GHz electron paramagnetic resonance spectroscopy and Newman superposition model analysis / B. Yüksel Price, G. Hardal, M. Açıkgoz [and others] // J. Appl. Phys. – 2015. – V. 118. – P. 175705 (9 pp.).

264. Joshi J.P. On the analysis of broad Dysonian electron paramagnetic resonance spectra / J.P. Joshi, S.V. Bhat // J. Magn. Reson. – 2004. – V. 168. – P. 284–287.

265. Abragam A. Electron paramagnetic resonance of transition ions / A. Abragam, B. Bleaney. Oxford: Oxford University Press, 2012. – 944 p.

266. Stefaniuk I. Magnetic properties of ZnO:Co layers obtained by pulsed laser deposition method / I. Stefaniuk, B. Cieniek, I. Rogalska [and others] // Mater. Sci.-Pol. – 2018. – V. 36. – P. 439–444.

267. Kuzma M. Theoretical models and EPR study of Cr based diluted magnetic semiconductors / M. Kuzma, I. Stefaniuk, M. Bester // J. Phys.: Conf. Ser. – 2010. – V. 213. – P. 012035 (11 pp.).

268. Weil J.A. Electron paramagnetic resonance: elementary theory and practical applications / J.A. Weil, J.R. Bolton. Hoboken: John Wiley & Sons, 2016. – 688 p.

269. Kittel C. On the theory of ferromagnetic resonance absorption / C. Kittel // Phys. Rev. – 1948. – V. 73. – P. 155–161.