АКАДЕМИИ НАУК РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН
ИНСТИТУТ ЯДЕРНОЙ ФИЗИКИ

На правах рукописи
УДК 621.315, 592.3, 535.376

ЭЛМУРОТОВА ДИЛНОЗА БАХТИЁРОВНА

РАДИАЦИОННО-ИНДУЦИРОВАННОЕ ФОРМИРОВАНИЕ НАНОЧАСТИЦ ZnO И ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ В КРИСТАЛЛАХ ZnSe

01.04.07 – Физика конденсированного состояния

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени доктора философии (PhD)

по физико-математическим наукам

Научный руководитель: Ибрагимова Эльвира Меметовна
доктор физико-математических наук

Ташкент – 2019

СОДЕРЖАНИЕ

СПИСОК УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ, ЕДИНИЦ ИЗМЕРЕНИЯ, СИМВОЛОВ И ТЕРМИНОВ…….. 4

ВВЕДЕНИЕ……... 6

I СИНТЕЗ НАНОКРИСТАЛЛИТОВ ZnO, ГЕТЕРОСТРУКТУР И ГЕТЕРОПЕРЕХОДОВ ЯДРО/ОБОЛОЧКА ZnO/ZnSe, МОНОКРИСТАЛЛА ZnSe И ИХ СТРУКТУРНЫЕ ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА…….. 22

§1.1. Получение нанокристаллитов ZnO, наногетероструктур, наногетропереходов ZnO/ZnSe, механические, оптические, электрические и светоизлучающие свойства…….. 25

§1.2. Структура и физические свойства ZnSe с разными примесями……. 31

§1.3. Анализ литературных данных, постановка цели и задач исследования……. 51

II. ОБЪЕКТЫ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ……. 55

§2.1. Объекты исследования……. 55

§2.2. Методы измерения механических, оптических и электрических свойств…….. 59

§2.3. Выбор видов излучений для разрушения, распыления и роста наночастиц…….. 59

III. ВЛИЯНИЕ ОБРАБОТКИ В ПАРАХ Zn И ОБЛУЧЕНИЙ НА СТРУКТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КРИСТАЛЛОВ ZnSe:O, ZnSe(0.2%Te):O, ZnSe(0.2 и 0.5%Te)…… 61

§3.1. Кристаллическая структура и фазовый состав..... 61

§3.2. Микротвердость……. 70

§3.3. Микроскопические исследования…… 73

Выводы по главе III…….. 78
IV. ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ПРИПОВЕРХНОСТНОЙ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ НАНОГЕТЕРОСТРУКТУР ZnSe/ZnO:O, ZnSe(0.2-0.5%Te)/ZnO И НАНОГЕТЕРОПЕРЕХОДОВ ZnSe/ZnO:O,Zn, ZnSe(0.2-0.5%Te)/ZnO:O,Zn ДО И ПОСЛЕ ОБЛУЧЕНИЙ……..……. 80
§4.1. Фотопроводимость……. 80
§4.2. Фото-вольт амперные характеристики…… 86
§4.3. Электропроводность…….. 92
Выводы по главе 4…… 99
V. ЭЛЕКТРО ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОГЕТЕРОСТРУКТУР ZnSe/ZnO:O, ZnSe(0.2-0.5%Te)/ZnO:O И НАНОГЕТЕРОПЕРЕХОДОВ ZnSe/ZnO:O,Zn, ZnSe(0.2-0.5%Te)/ZnO:O,Zn ДО И ПОСЛЕ ОБЛУЧЕНИЙ…….. 100
§5.1. Спектры оптического плотности……..……... 100
§5.2. Спектры электролюминесценции и вольт яркостные зависимости..... 111
Выводы по главе 5…… 123
ЗАКЛЮЧЕНИЕ…….. 124
Список использованной литературы…… 127
Приложения…….. 159

СПИСОК УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ, ЕДИНИЦ ИЗМЕРЕНИЯ, СИМВОЛОВ И ТЕРМИНОВ

ГС - гетероструктура;

ГП - гетеропереход;

НГС - наногетероструктура;

НГП - наногетеропереход;

СД – Светодиод;

НК - нанокристалл;

НЧ - наночастица;

ППС - полупроводниковая структура;

ЭЛ - электролюминесценция;

ГУ - глубокий уровень;

ВАХ - вольтамперная характеристика;

ИК - инфракрасная;

ВЯЗ - вольт-яркостная зависимость;

Zn_i - цинк в междоузлии;

ОП - оптическое поглощение;

ТО - термообработка;

РСА – рентгеноструктурный анализ;

РФА - рентгенофлюоресцентный анализ;

РГФА – рентгенографический фазовый анализ;

УФ - ультрафиолетовая;

$\lambda_{мак}$ - длина волны в максимуме полосы;

ФЛ - фотолюминесценция;

$I_{ЭЛ}$ - интенсивность ЭЛ;

Нанофаза - включения наночастиц, обладающих другими физико-химическими свойствами, чем матрица;

Двойникование - изменение направления трансляционной симметрии;

ДАП – донорно - акцепторная пара

СЭМ - сканирующий электронный микроскоп;

O_{Se} - кислород замещающий Se в узле решетки;

V_{Zn} – вакансия цинка;

Te_{Se} - теллур замещающий Se в узле решетки;

РУ - Резонансный уровень, который образован выше дна зоны проводимости;

N_e - концентрация электронов ($см^{-3}$);

E_g - запрещенная зона (эВ);

E_a - энергия активации электропереноса (эВ);

Ɵ - интервал углов (рад, градус);

ρ_T - удельное сопротивление в темноте и ρ_C - на свету (Ом·см);

ФП - фотопроводимость ($Ом^{-1}$);

ЭП - электропроводность ($Ом^{-1}см^{-1}$);

H_μ - микротвердость (ГПа)

СЭМ – сканирующий электронный микроском

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность и востребованность темы диссертации. В настоящее время в мире исследование физических механизмов повышения эффективности преобразования электроэнергии в излучение видимого диапазона в полупроводниковых наноструктурах является одной из наиболее важных задач в области полупроводниковой оптоэлектроники. Широкозонные низкоразмерные полупроводники с *p*-*n*-гетеропереходом, обладающие электролюминесценцией при 300 К, своей компактностью и экономичностью заменяют лампы люминесцентные и накаливания. С этой точки зрения актуальной становится задача получения высокоэффективных светоизлучающих низковольтных биполярных широкозонных наногетеропереходов, в частности ZnO/ZnSe.

Полупроводниковые гетеропереходы в наноструктурах-квантовых приборах, применяемые сегодня в мире в качестве оптоэлектронных материалов с перестраиваемой шириной зоны, имеют необычный транспорт электронов и оптические эффекты. Высокая собственная излучательная эффективность голубых/зеленых светоизлучающих диодов (*p*-*n*-инжекция), разрабатываемых на базе ZnSe и ZnTe обусловлена преимуществами конфигурации наногетероструктур в виде квантовой ямы и тем, что они являются прямозонными полупроводниками. Отмечается сильная зависимость их оптоэлектронных характеристик от размеров наночастиц. Решение проблемы создания прямозонной ненапряженной наногетеропары для достижения яркого и стабильного свечения (имитирующего солнечный свет) при низком приложенном напряжении и комнатной температуре непосредственно связано с исследованием наиболее эффективных центров излучательной и каналов безызлучательной рекомбинации.

В республике большое внимание уделяется разработке фундаментальных основ изготовления различных типов полупроводниковых наногетероструктур и нанородов для создания приёмников оптического

излучения – фотодиодов, фототранзисторов и фототиристоров, преобразователей инфракрасной - излучении в видимое, оптоэлектронных приборов – гетеролазеров на мировом уровне. Направления этих фундаментальных исследований и разработок, имеющих большое значение для развития науки нашей страны и их практического применения, отражены в Стратегии действий по дальнейшему развитию Республики Узбекистан на 2017 – 2021 годы[1].

Исследования, проведенные в данной диссертационной работе, соответствуют задачам, предусмотренным в Указах Президента Республики Узбекистан № УП–4512 от 1 марта 2013 года «О мерах по дальнейшему развитию альтернативных источников энергии», № УП-4947 от 2 февраля 2017 года «О стратегии действий по дальнейшему развитию Республики Узбекистан на 2017–2021 годы», Постановлении Президента Республики Узбекистан № ПП–2789 от 17 февраля 2017 года «О мерах по дальнейшему совершенствованию деятельности Академии наук, организации, управления и финансирования научно-исследовательской деятельности», а также других нормативно-правовых документах, принятых в данной сфере.

Соответствие исследования приоритетным направлениям развития науки и технологий республики. Диссертационное исследование проведено в соответствии с приоритетным направлением развития науки и технологий в Республике Узбекистан – II. «Энергетика, энерго- и ресурсосбережение».

Степень изученности проблемы. Исследования по получению сцинтилляционных кристаллов ZnSe с высоким световыходом для рентгеновской томографии, фотодиодов Шоттки для дозиметрии УФ-излучений и лазерной генерации, широкозонных гетеропереходов для фотовольтаических устройств проводились многими учеными мира, например, российскими (Ж.И. Алферов, С.В. Иванов), американскими (J.

[1] Указ Президента Республики Узбекистан № УП-4947 «О Стратегии действий по дальнейшему развитию Республики Узбекистан» от 07 февраля 2017 г.

Schrier, A.P. Alivisatos), украинскими (В.Д. Рыжиков, В.Я. Дегода, С.С. Вильчинская), английскими (G.D. Watkins, D.J. Dunstan, H. Morkos), молдавскими (R. Scurtu, M. Popa), индийскими (M. Shakir, M.A. Wahab), арабскими (S. Darwish, I.K. El Zawawi), китайскими (P. Chen, Y. Wang, M. Kamruzzaman, Y. Zhang), узбекскими (М.У. Каланов, А.С. Саидов, А.А. Кист, Э.М. Ибрагимова, С. Курбонов) и другими специалистами.

В результате этих исследований показано, что термообработка в парах Zn монокристаллов ZnSe улучшает электрические и оптические свойства за счет образования Zn_i центров и стабильных ассоциатов ($O_{se}{}^0Te_{se}{}^0V_{Zn}$) и ($O_{se}V_{Zn}Me^{III}{}_{Zn}Zn_i$); обнаружены прямые разрешенные межзонные переходы в тонких пленках ZnSe; получены гетеро-наноспирали ZnO/ZnSe для применения в качестве фотодетекторов и светодиодов, наностержни гетероструктур ядро/оболочка ZnO/ZnTe для сенсибилизации фотоэффекта; гетероструктура II типа *n*-ZnO/*p*-ZnSe для фотодетекторов. Начиная со второй половины 80-х годов XX века в ИЯФ АН РУз проводятся научно-исследовательские работы по определению наноструктуры твердых тел методом рассеяния рентгеновских лучей и тепловых нейтронов. В частности, в полупроводниковых соединениях SiZnSe и GaAsZnSe были найдены наноструктуры, состоящие их квантовых точек, изучены их электрические и электролюминесцентные свойства; выращены наностержни ZnO для определения пространственной ориентации объектов; изучено воздействие гамма- и реакторного излучений на сцинтилляторные характеристики нестехиометричных кристаллов ZnSe(Te,O,Zn) для определения их радиационной стойкости.

Однако не были проведены следующие детальные исследования: состояния наноструктур и электронной структуры, влияние различных видов ионизирующих излучений на образование возможных нанофазных включений и фотоэлектроактивных центров, связь радиолиза с нестехиометрией, концентрация кислорода, роль решеточных напряжений и глубоких уровней на гетерограницах, возможность создания

наногетеропереходов ZnO/ZnSe(Te):O,Zn с яркой светоизлучающей структурой.

Связь темы диссертации с научно-исследовательскими работами научно-исследовательского учреждения, где выполнена диссертация. Диссертационная работа выполнялась в рамках научно-исследовательских проектов Института ядерной физики АН РУз по темам: Ф-2.1.2 «Структура, электрофизические, магнитные и механические свойства многокомпонентных нестехиометричных материалов при терморадиационных воздействиях» (2003–2007), ФА-Ф2-Ф068 «Радиационная инженерия наноструктурных материалов» (2007–2011), ОТ-Ф2-26 «Механизмы формирования функциональных наноструктур в пучке электронов» (2017–2021), грантов Фонда поддержки фундаментальных исследований Академии наук Республики Узбекистан 4-04 «Индуцированные гамма-излучением реактора изменения структуры и оптических свойств кристаллов LiF, ZnSe» (2004–2005) и 2-06 «Радиационно-индуцированное формирование наноструктур» (2006–2007).

Целью исследования является определение механизмов образования ZnO наночастиц в нестехиометричном приповерхностном слое монокристаллов ZnSe при облучении и электронной структуры для эффективных светоизлучающих наногетеропереходов.

Задачи исследования:

определить кристаллическую структуру, размеры, форму и ориентацию наночастиц ZnO в зависимости от отношения Zn/Se и примесей Te, O и Zn_i;

изучить влияние энергии ионизирующих излучений и среды (вакуум и воздух) на образование и разрушение наночастиц ZnO;

изучить зависимость микротвердости приповерхностного слоя ZnSe от характеристик наночастиц ZnO;

исследовать зависимость фотоэлектрических характеристик от концентрации примесных и Zn_i центров, а также от размеров/формы наночастиц ZnO;

определить энергию и заселенность уровней электронной структуры по оптическому поглощению, отражению, пропусканию до и после облучения;

изучить влияние концентрации примесей Te, O, Zn_i и размеров/формы НЧ ZnO на поверхностную электропроводность и электролюминесценцию;

изучить влияние размера/формы наночастиц ZnO на образование наногетероструктур ZnSe/ZnO или светоизлучающих наногетеропереходов ZnSe(Te)/ZnO.

Объектом исследования являются сцинтилляторные кристаллы ZnSe, подвергнутые имплантации теллуром, термообработке в парах цинка и окислительной среде и облученные в разных условиях.

Предметом исследования являются радиационно-индуцированные механизмы роста наночастиц ZnO на ZnSe и образования наногетероструктур и светоизлучающих наногетеропереходов с разной геометрией, а также факторы, влияющие на эффективность электролюминесценции.

Методы исследования. Рентгено-флуоресцентный анализ элементного состава, рентгено-дифракционный анализ, инфракрасная и электронная микроскопия, фотоэлектрические методы, методы измерения микротвердости, электропроводности, оптической спектроскопии, спектроскопии электролюминесценции.

Научная новизна исследования заключается в следующем:

обнаружена зависимость критических размеров, формы и ориентации нанокристаллов ZnO от соответствующей ориентации ZnSe кристалла-подложки, обусловленная минимизацией решеточных напряжений на интерфейсах наногетеропереходов: 27 нм (103)ZnO/(311)ZnSe:O,Zn с плоской нанопленкой ZnO, 40 нм (110)ZnO/(220)ZnSe(0.2%Te):O,Zn с щеткой из наностолбиков ZnO и 50 нм (002)ZnO/(111)ZnSe(0.5%Te):Zn с декорированными наностолбиками ZnO;

получены низковольтные светоизлучающие наногетеропереходы ZnSe/ZnO:O,Zn (до 21 В, I_{El}=91), ZnSe(0.2%Te)/ZnO:O,Zn (до 12 В, I_{El}=70) и ZnSe(0.5%Te)/ZnO:Zn (до 30 В, I_{El}=112) после ^{60}Co гамма-облучения с

электролюминесценцией в 600±10 нм независимо от полярности напряжения при участии дефектных Zn_i центров и стабильных ассоциатов $V_{Zn}Zn_iO_{Se}$ или $V_{Zn}Zn_iTe_{Se}$ в запрещенной зоне ZnSe;

обнаружено, что после ~1.25 МэВ гамма-облучения образуется электронная структура из пяти резонансных уровней Γ_{6v} – 5.76 эВ, $L_{1,3v}$ – 4.85 эВ, Zn_i – 3.39 эВ, O_{Se} – 3.17 эВ и X=2.72 эВ, происходит снижение E_g на 0.06 эВ и рост фотопроводимости до 10^{-6} $Ом^{-1}$ в планарном наногетеропереходе ZnSe(0.5%Te)/ZnO:Zn толщиной ZnO 50 нм, который декорирован наностолбиками ZnO.

Практические результаты исследования заключаются в следующем:

показана роль ростовой селен-дефицитной нестехиометрии приповерхностного слоя ZnSe ~40 мкм в повышении эффективности радиолиза и адсорбции кислорода на междоузельных катионах Zn_i с образованием аморфных нано-ZnO частиц размерами до 1.2 нм по механизму радиационно-индуцированной гетерогенной нуклеации;

найдены условия роста содержания нано-ZnO в приповерхностном слое ZnSe в результате обработки в парах Zn и ^{60}Co гамма-облучения и разрушения при облучении 18 МэВ протонами в вакууме, а также обнаружено двойникования матричной решетки ZnSe за счет ее релаксации и упорядочения нано-ZnO в результате распыления при облучении 7 МэВ гамма-лучами от изотопа ^{17}O в тепловой колонне ядерного реактора;

показано, что ^{60}Co гамма-облучение привело к появлению пиковой туннельной проводимости при $T_{мак}$=356 и $T_{мин}$=226, $T_{мак}$=364 К; $\sigma_{мак}=3\cdot10^{-9}$ и $\sigma_{мин}=9\cdot10^{-13}$, $\sigma_{мак}=6.2\cdot10^{-7}$ $Ом^{-1}см^{-1}$ и E_a=0.57 и E_a=0.1, E_a=0.62 эВ в наногетеропереходах ZnSe(0.2%Te)/ZnO:O,Zn и ZnSe(0.5%Te)/ZnO:Zn с формированием щетки наностолбиков ZnO и декорированной наностолбиками пленки, с поперечными размерами 400 нм, которая связана с термостимулированным выбросом носителей зарядов на резонансные уровни, сформированные в зоне проводимости ZnSe.

выявлен рост яркости электролюминесценции при снижении рабочего напряжения обеих полярностей до 10 В эффективностью до 8.7 % преобразования электрической энергии в световую в *p-n*-наногетеропереходе ZnSe(0.2-0.5%Te)/ZnO:Zn,O, представляющий интерес для изготовления светодиодов;

обнаружен рост фотопроводимости наногетеропереходов *p-n* ZnSe(0.2%Te)/ZnO:O,Zn до 10^{-6} $Ом^{-1}$ после реакторного гамма-облучения, представляющий интерес для изготовления столбиковых фотодиодов;

Достоверность результатов исследования обосновывается использованием комплекса взаимодополняющих современных аналитических методов, большой статистикой и хорошей воспроизводимостью измерений; логичностью и непротиворечивостью результатов и выводов общим физическим представлениям о широкозонных полупроводниках; сопоставлением их с физическими закономерностями и моделями.

Научная и практическая значимость результатов исследования. Научная значимость работы заключается в том, что обнаруженный радиационно-индуцированный рост нанокристаллитов ZnO в виде столбиков или пленки на нестехиометрической поверхности ZnSe в определенной взаимной ориентации представляет собой новую разновидность механизма ненапряженной гетерогенной нуклеации. Экспериментальные значения резонансных энергетических уровней Γ_{6v} – 5.76 эВ, $L_{1,3v}$ – 4.85 эВ, Zn_i – 3.39 эВ, O_{Se} – 3.17 эВ и X=2.72 эВ, полученных из спектров поглощения и дающих вклад в рост пропускания и отражения в зоне проводимости, хорошо согласуются с расчетными спектрами поглощения нано-ZnO на основе расширенного метода функционала плотности в приближении локальной плотности с параметром Хаббарда, учитывающим электронные корреляции.

Практическая значимость результатов исследования заключается в том, что они могут быть использованы для создания физической основы радиационной технологии получения наногетеропереходов ZnSe/ZnO:O,Zn и

ZnSe(Te)/ZnO:Zn, излучающих желто-оранжевый свет высокой интенсивности при низких напряжениях до 10 В. Результаты могут также быть полезны для развития новой области физики наноструктур и наноматериалов в физике конденсированного состояния.

Внедрение результатов исследования. На основе полученных результатов исследования радиационных процессов в наногетероструктурах ZnSe(Te)/ZnO и наногетропереходов ZnSe(Te)/ZnO:O,Zn:

зависимость критических размеров, формы и ориентации нанокристаллов ZnO от соответствующей ориентации ZnSe кристалла-подложки, обусловленная минимизацией решеточных напряжений на интерфейсах наногетропереходов 50 нм (002)ZnO/(111)ZnSe(0.5%Te):Zn с декорированными наностолбиками ZnO, а также условия роста содержания нано-ZnO в приповерхностном слое ZnSe в результате ^{60}Co гамма-облучения использованы для определения спектров пропускания тонких пленок ZnO в рамках прикладного проекта А4-ФА-Ф156 «Разработка технологии создания высокоэффективных гибридных солнечных элементов на основе ZnO-наноструктур и органических полупроводников» (2012–2014) (Письмо Академии наук Республики Узбекистан № 2/1255-3372 от 24 декабря 2018 г.). Использование результатов позволило проанализировать микрофотографии тонких пленок ZnO и определить их структурные характеристики;

полученные низковольтные светоизлучающие наногетропереходы ZnSe/ZnO:O,Zn (до 21 В, I_{El}=91), ZnSe(0.2%Te)/ZnO:O,Zn (до 12 В, I_{El}=70) и ZnSe(0.5%Te)/ZnO:Zn (до 30 В, I_{El}=112) после ^{60}Co гамма-облучения с электролюминесценцией в 600±10 нм независимо от полярности напряжения при участии дефектных Zn_i центров и стабильных ассоциатов $V_{Zn}Zn_iO_{Se}$ или $V_{Zn}Zn_iTe_{Se}$ в запрещенной зоне использованы зарубежными исследователями (ссылки в международных научных журналах Spectrochimica Acta, Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2011; Прикладная физика, 2011; Матеріали для сенсорів, 2011; Journal of Advances in Condensed Matter Physics, 2018; Journal of Applied Physics, 2018; Journal of Luminescence, 2018)

для объяснения фотопроводимости, фотолюминесценции, микрофотографий и рентгенограмм наночастиц ZnO, а также влияния гамма-облучения и рентгеновского излучения на электро-, фото- и рентгенолюминесцентные свойства светодиодов ZnSe. Использование результатов позволило объяснить гексагональную структуру вюрцита, зеленую эмиссию в фотолюминесценции, связанной с V_O, фотопроводимость наночастиц ZnO, а также высокотемпературную проводимость, зависимости люкс - амперной характеристики рентгеностимулированной проводимости и ультрафиолетовой фотопроводимости в чистых кристаллах ZnSe;

образование после ~1.25 МэВ гамма - облучения резонансных уровней Zn_i – 3.39 эВ, O_{Se} – 3.17 эВ, снижение E_g на 0.06 эВ и рост фотопроводимости до 10^{-6} $Ом^{-1}$ в планарном наногетеропереходе ZnSe(0.5%Te)/ZnO:Zn использованы при анализе рентгенограмм нанородов ZnO в рамках прикладного проекта А4-ФА-Ф156 «Разработка технологии создания высокоэффективных гибридных солнечных элементов на основе ZnO-наноструктур и органических полупроводников» (2012–2014) (Письмо Академии наук Республики Узбекистан № 2/1255-3372 от 24 декабря 2018 г.). Использование результатов позволило определить фотовольтаические и фотолюминесцентные свойства наноструктур ZnO.

Апробация результатов исследования. Результаты исследований были обсуждены на 20 международных и 8 республиканских конференциях и в международных школах.

Опубликованность результатов исследования. По теме диссертации опубликовано 36 научных работ, в том числе 7 научных статей, 3 из них в международных научных журналах, рекомендованных Высшей аттестационной комиссией Республики Узбекистан для публикации основных научных результатов диссертации доктора философии (PhD).

Объем и структура диссертации. Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения и списка использованной литературы. Объем диссертации составляет 120 страниц.

Список опубликованных работ:

1. Эльмуротова Д.Б., Ибрагимова Э.М. Вольт-амперные характеристики и микротвердость кристаллов ZnSe:Te после гамма-облучения // Узбекский физический журнал. – Ташкент, 2004. – № 1 (6). – С. 33-39 (01.00.00. №5).
2. Elmurotova D.B., Ibragimova E.M. Intensification of Electroluminescence of ZnSe(Te,O) Crystals as a Result of Irradiation with γ-Ray Photons // Semiconductors. - St. Petersburg, 2007. - № 10 (41). - P.1135-1139. (№ 39. Impact Factor Search; IF =0.83).
3. Эльмуротова Д.Б., Ибрагимова Э.М. Влияние гамма-облучения на электролюминесцентные свойства кристаллов ZnSe:Zn,Te // Узбекский физический журнал. – Ташкент, 2007.- № 5 (9). – С. 345–349 (01.00.00. №5).
4. Эльмуротова Д.Б., Каланов М.У., Ибрагимова Э.М., Вахидов Ш.А. Адсорбция кислорода и рост ZnO фазы на поверхности ZnSe:Zn,Te кристаллов при гамма-облучении // Доклады Академии наук РУз. – Ташкент, 2008. – № 2. – С. 28–31 (01.00.00. №7).
5. Elmurotova D.B., Ibragimova E.M. Kalanov M. U., Tursunov N. A. Radiation-Induced Formation of ZnO Nanoparticles on the ZnSe Single-Crystal Surface // Physics of the Solids State. - St. Petersburg, 2009. - № 3 (51). - P.456-464. (№ 39. Impact Factor Search; IF =0.77).
6. Elmurotova D.B., Ibragimova E.M. Optical Absorption and Photoconductivity in γ-Irradiated Zinc Selenide Crystals // Technical Physics Letters. - St. Petersburg, 2010.- № 6(36).-P. 517-520.(№ 39. Impact Factor Search; IF =0.73).
7. Эльмуротова Д.Б., Ибрагимова Э.М., Сандалов В.Н. Перенос заряда в наногетероструктурах ZnSe/ZnO:O и ZnSe(Te)/ZnO // Доклады Академии наук РУз. – Ташкент, 2018. – № 2. – С. 61–64 (01.00.00. №7).
8. Elmurotova D.B., Karimov M., Ibragimova E.M. Volt-Amper characteristics and microhardness of ZnSe:Te crystals after gamma-irradiation // Modern

Problems of Nuclear Physics: Abst. 3th Int. Conf. Samarkand, August 12-15, 2003. - Tashkent, 2003. - P. 175.

9. Эльмуротова Д.Б., Ибрагимова Э.М. Вольт-амперные характеристики и микротвёрдость ZnSe:Te кристаллов после протонного-облучения // Фундаментальные и прикладные вопросы физики, посвящ. 60-летию ФТИ АНРУз. Рес. конф. 27-28 ноября 2003. – Ташкент, 2003. – С. 415–417.
10. Эльмуротова Д.Б., Ибрагимова Э.М. Влияние радиолиза на фотоэлектрические свойства кристаллов ZnSe(Te,O) облученных протонами // Радиационно-термические эффекты и процессы в неорганических материалах: Труды IV Меж. науч. конф. 12–19 августа 2004. – Томск, 2004. – С. 106–109.
11. Elmurotova D.B., Ibragimova E.M. Specific light yield at ^{241}Am X–excitation and photo-resistivity of ZnSe(Te,O) crystals // Applications of Nuclear Techniques: Abst. 8th Int. Conf. September 12-18, 2004. - Crete, 2004. - P. 9.
12. Elmurotova D.B., Ibragimova E.M. Effect of the reactor gamma-radiation on photosensitivity of ZnSe(Te,O) semiconductors // Nuclear science and its application. Abst. 3th Eurasian Conf. October 5-8, 2004. - Tashkent, 2004. - P. 275.
13. Elmurotova D.B., Ibragimova E.M., Kalanov M.U. Effect of gamma-radiation on photoelectric active centres in ZnSe(Te,O) crystals // Nuclear and Radiation Physics: Abst. of 5th Int. Conf. September 26-29, 2005. - Almaty, 2005. - P. 221-222.
14. Эльмуротова Д.Б., Ибрагимова Э.М. Изменение электролюминесцентных свойств кристаллов ZnSe(Te,O) после протонного облучения // Радиационно-термические эффекты и процессы в неорганических материалах: Труды Меж. науч. конф. 28 июля–4 август 2006. – Томск, 2006. – С. 105–109.

15. Elmurotova D.B., Ibragimova E.M. Intensification of electroluminescence of ZnSe(Te,O) crystals after gamma-irradiation // Modern problems of Nuclear physics, 7th Int. Conf. September 19-22, 2006. – Tashkent, 2006. - P.181.
16. Эльмуротова Д.Б., Ибрагимова Э.М. Влияние примеси теллура на фотоэлектрические и электролюминесцентные свойства кристаллов ZnSe // Фундаментальные и прикладные вопросы физики: Мат. 3 Межд. конф. 26-27 октября, 2006. – Ташкент, 2006. – С. 309–311.
17. Elmurotova D.B., Ibragimova E.M. Electroluminescence of ZnSe(Te,O) crystals after reactor irradiation // Nuclear science and its application: 4th Eurasian Conf. 31 October-03 November 2006. - Baky, 2006. - P. 136.
18. Эльмуротова Д.Б., Ибрагимова Э.М. Влияние гамма-облучения на оптическую плотность кристаллов ZnSe // Сб. докл. II Рес. конф. молодых физиков Узбекистана. – Ташкент, 2008. – С. 150–155.
19. Elmurotova D.B., Ibragimova E.M. Influence of gamma-induced ZnO nanoparticles on photoconductivity of ZnSe(Te) crystals // Modern Problems of Nuclear Physics: 7th Int. Conf. September 22-25, 2009. - Tashkent, 2009. - P. 150-151.
20. Эльмуротова Д.Б., Ибрагимова Э.М. Изучение влияния примеси Te на рост нанофазы ZnO по оптическим свойствам кристаллов ZnSe // Физическая электроника UzPEC-5: Рес. конф. 28–30 октября, 2009. – Ташкент, 2009. – С. 182.
21. Эльмуротова Д.Б., Ибрагимова Э.М. Оптическое поглощение кристаллов ZnSe(Te) после протонного облучения // Современная физика и ее перспективы: Мат. Рес. конф. 12-13 ноября, 2009. – Ташкент, 2009. – С. 238–241.
22. Эльмуротова Д.Б., Ибрагимова Э.М. Рост концентрации электронов и краевого поглощения кристаллов ZnSe(Te):Zn, гамма-облученных в реакторе // Неравновесные процессы в полупроводниках и в полупроводниковых структурах: Мат. II Межд. конф. 12–14 ноября, 2009. – Ташкент, 2009. – С. 44–46.

23. Elmurotova D.B., Ibragimova E.M., Kalanov M.U., Rustamova V.M. Radiation induced ZnO nanocrystals on the surface of non-stoichiometric ZnSe:Te crystals // Current Problems in Nuclear Physics and Atomic Energy. 3th Int. Conf. June 7-12, 2010. - Keiv, 2010. - P. 136.
24. Elmurotova D.B., Ibragimova E.M., Kalanov M.U. Electroluminescence of gamma-irradiated of ZnSe crystals with ZnO nanoparticles // Nanoscience Problems and prospects quantum function materials and devices, 9th Joint Uzbek-Korea Symposium November 2-5, 2010. – Ташкент, 2010. - С. 25.
25. Эльмуротова Д.Б., Ибрагимова Э.М. Энергетические уровни в кристаллах ZnSe(0.2%Te)-ZnO и ZnSe(0.5%Te)-ZnO // Замонавий физика ва астрономиянинг долзарб муаммолари. II Рес. Илмий конф. матер. 21 май, 2010. – Карши, 2010. – С. 12–14.
26. Эльмуротова Д.Б., Ибрагимова Э.М. Расчеты концентрации электронов электрооптическими методами после протонного облучения кристаллов ZnSe-ZnO:O,ZnO // Сб. док. III Рес. конф. молодых физиков «Ядерная физика и ядерные технологии», 1-2 декабря 2010. – Ташкент, 2010. – С. 207–214.
27. Эльмуротова Д.Б., Ибрагимова Э.М. Влияние нанокристаллитов ZnO на оптоэлектронные свойства кристаллов ZnSe(Te):O и ZnSe(Te):O,Zn // Физика и физическое образование: достижения и перспективы развития: 3 Межд. науч. конф. 19–25 августа 2011. – Бишкек, 2011. – С. 31-32.
28. Эльмуротова Д.Б., Ибрагимова Э.М. Усиление электролюминесценции гетеропереходов ZnSe(0.2%Te)-ZnO:O после протонного облучения // Оптические и фотоэлектрические явления в полупроводниковых микро- и наноструктурах: II Меж. конф. 8-9 сентября 2011. – Фергана, 2011. – С. 133–136.
29. Ibragimova E.M., Kalanov M.U., Mussaeva M.A., Elmurotova D.B., Rustamova V.M. Radiation induced nanostructures in crystals matrices //

Recent Advances in the Physics of Low-Dimensional Nanoscale Systems: Int. Workshop 10-11.11.2011. – Tashkent, 2011.-P.71-80.

30. Эльмуротова Д.Б., Ибрагимова Э.М. Влияние примеси Te и рост нанокристалитов ZnO на электролюминесценцию в наногетеропереходах ZnSe-ZnO:O,Zn // Современные проблемы физики полупроводников СПФП-2011. Мат. Рес. конф., 23–28 ноября 2011. – Нукус, 2011. – С. 117–119.
31. Эльмуротова Д.Б., Ибрагимова Э.М. Формирование наночастиц ZnO и электролюминесценция на поверхности монокристаллов ZnSe(0.5%Te) // Нанотехнология ва кайта тикланадиган энергия манбалари: муаммолар ва ечимлар: Рес. илмий-амалий конф. мат. 27-28 апрель, 2012. – Карши, 2012. – С. 206–208.
32. Elmurotova D.B., Ibragimova E.M. Structure properties of formation of ZnO nanoparticles on the ZnSe surface // Dubna-nano 2012, Application of nanosystems, Int. Conf. July 9-14, 2012. - Dubna, Russia, 2012. - P. 12.
33. Эльмуротова Д.Б., Ибрагимова Э.М., Сандалов В.Н. Перенос заряда в гамма-облученных наногетероструктурах ZnSe/ZnO:O и наногетеропереходах ZnSe/ZnO:O,Zn // Фундаментальные и прикладные вопросы физики, посвященной 100-летию академика С.А. Азимова. Рес. конф., 6-7 ноября 2014. – Ташкент, 2014. – С. 140–142.
34. Эльмуротова Д.Б., Ибрагимова Э.М., Сандалов В.Н. Транспорт носителей заряда в наногетероструктурах ZnSe/ZnO:O и наногетеропереходах ZnSe/ZnO:O,Zn // Сб. тез. докл. Респ. научно-практической конф. молодых ученых, 18декабря 2014. – Ташкент, 2014. – С. 70.
35. Эльмуротова Д. Б., Ибрагимова Э. М. Влияния гамма-облучения на перенос заряда в наногетеропереходах ZnSe(0.2%Te)/ZnO:O // Современные проблемы физики полупроводников: Мат. Респ. науч. конф., 26-27октября 2018. – Ташкент НУУз, 2018. – С. 212-214.

36. Эльмуротова Д. Б., Ибрагимова Э. М. Перенос заряда в наногетероструктурах ZnSe/ZnO:O и наногетеропереходах ZnSe/ZnO:O,Zn // Фан ва таълимни ривожлантиришда ёшларнинг ўрни. ЎзРФА 75 йиллик юбелейига бағишланган Респ. Илмий ва амалий конф. 20.12.2018. – Ташкент–Навоий, 2018. – С. 72–74.

Основное содержание диссертации.

Во введении обосновывается актуальность и востребованность проведённых исследований, изложены цели и задачи исследований, дается научная новизна и практическая значимость работы, изложены основные защищаемые положения диссертационной работы, приведены сведения об апробациях работы и публикациях автора, а также об объёме и структуре диссертации.

В первой главе проводится анализ литературных сведений по получению нанокристалитов ZnO, монокристаллов ZnSe, гетероструктур и гетеропереходов ZnO/ZnSe и их основные характеристики. Сделан анализ влияния разных видов ионизирующих излучений на структурные, электрические, оптические и сцинтилляционные свойства кристаллов ZnSe с примесями в катионной или анионной подрешетке. Определены нерешенные проблемы, на основе которых сформулированы цель и задачи данной работы.

Вторая глава посвящена описанию методики получения кристаллов ZnSe и экспериментально-методическим сведениям, необходимым для выполнения исследований.

В третьей главе описаны результы рентгенографического фазового анализа, механические свойства и микрофотографии вышеуказанных кристаллов до и после облучения ионизирующими излучениями.

В четвёртой главе приводятся фотоэлектрические свойства и электропроводность наногетероструктур ZnSe/ZnO:O, ZnSe(0.2 и 0.5%Te)/ZnO и наногетеропереходов ZnSe/ZnO:O,Zn, ZnSe(0.2 и 0.5%Te)/ZnO:O,Zn до и после облучений.

В пятой главе приведены результаты по электро-оптическим свойствам наногетероструктур ZnSe-ZnO:O, ZnSe(0.2-0.5%Te)-ZnO и наногетеропереходов ZnSe-ZnO:O,Zn, ZnSe(0.2%Te)-ZnO:O,Zn, ZnSe(0.2-0.5%Te)-ZnO:Zn до и после облучений.

В заключении сформулированы основные выводы диссертационной работы.

Научно-исследовательские работы, представленные в настоящей диссертации, выполнены в научной лаборатории «Физика наноструктурных и сверхпроводящих материалов» и других лабораторий отдела радиационной физики и материаловедения Института ядерной физики Академии Наук Республики Узбекистан, а также в лаборатории физики Центра Передовых технологий Министерства Инновации Республики Узбекистан.

I. СИНТЕЗ НАНОКРИСТАЛЛИТОВ ZnO, ГЕТЕРОСТРУКТУР И ГЕТЕРОПЕРЕХОДОВ ЯДРО/ОБОЛОЧКА ZnO/ZnSe, МОНОКРИСТАЛЛА ZnSe И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ СТРУКТУРНЫХ ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ И ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ (ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР)

В данной главе приведен обзор теоретических и экспериментальных работ, посвященных синтезу структурных, оптических и электрических свойств нанокристалитов (НК) ZnO, наногетероструктур (НГС), наногетеропереходов (НГП) со светоизлучающими структурами на основе ZnO/ZnSe, а также монокристаллов ZnSe легированных разными примесями и подвергнутых облучениям. Оптоэлектронные свойства низкоразмерных полупроводниковых НГС ZnO/ZnSe показали окисление поверхности ZnSe с появлением тонкой пленки ZnO, что приводит к уникальному сочетанию люминесцентных, электрооптических и других свойств в гетеропереходах (ГП) [1; с.152-158, 2; с.300-370, 3; с.250-300, 4; с.1-13, 5; с.458-484, 6; с. 2377-2382, 7; с.173-200]. В диодных полупроводниковых структурах ZnSe:Zn увеличивается рекомбинационная термо-рентгено-катодо-фото-люминесценция (ТЛ, РЛ, КЛ, ФЛ) в полосе 600±40 нм, которая связана с участием Zn_i (D^+) и высоко стабильными М $(V_{Zn}^- + Te_{se}^0 + D^+)^0$ и А $(V_{Zn}^- + D^+)^0$ глубокими центрами или ассоциатами (O_{se}^0 $Te_{se}^0 V_{Zn}$), $(O_{se}^0 + V_{Zn}^-)$, $(O_{se} V_{Zn} Me^{III}_{Zn} Zn_i)$ [8; с.25-28, 9; с.9-14]. Изготавливаются сцинтилляторные детекторы ядерных излучений на основе монокристаллов ZnSe с катионной (*Zn,* Li, *Na,* Mg, Mn, Cu, *Ti, Co,* Ni, Cr, Au, V, *Fe, P, Ga, Eu, Sm, In, Sn* , I, Cl) или анионной (*N,* O, Se, Te) примесью замещения для увеличения квантового выхода [10; с.1115-1119, 11; с.1068-1086, 12; с.1-5, 13; с.243-247, 14; с.458-462, 15; с.133-135, 16; с.40-48, 17; с.399-401, 18; с.1-10, 19; с.119-122, 20; с.7779-7788, 21; с.6409-6419, 22; с.169-190, 23; с.98-100, 24; с.1-13, 25; с.245-249, 26; с.924-933, 27; с.56-60, 28; с.923-927, 29; с.2084-2087, 30; с.1187-1193]. Концентрация свободных носителей заряда в ZnSe(Te) составляет 10^{15} -10^{17}

$см^{-3}$ [31; с.17-21]. Лазерная генерация получена в структурах CdSe/ZnSe с квантовыми островками [32; с.33-38]. Получены диоды (прямозонные ГП II типа на базе ZnSe), излучающие свет 2.7 и 2 эВ при 300 К и пороговом напряжении 30 В [33; с.769-771]. ГП p-ZnO:N/n-ZnSe имели выпрямляющие свойства <3.5 В [12; с.1-5]. Созданы широкозонные ГП ZnO-ZnSe. Высокая эффективность инжекции достигнута в переходах между p-ZnTe и n-(ZnSe, ZnS, CdS). Гетероструктура (ГС) CdTe/Zn(Mg)(Se)Te с 0D-квантовыми точками с поверхностной плотностью $\sim 10^{10}$ $см^{-2}$ излучает дискретные линии 2-2.2 эВ [34; с.94-102]. ГП (1D-нанопроволоки) n-ZnO/p-ZnTe и n-ZnO/p-ZnS применяются в фотовольтаических устройствах [6; с.2377-2382]. Сцинтилляционные кристаллы ZnSe с высоким световыходом используют в рентгеновской томографии, фотодиоды Шоттки Ni-ZnSe(Te,O)-In входят в дозиметры УФ-излучений [31; с.17-21]. Обнаружено 30% расхождение размеров наночастиц (НЧ) фотопроводящего ZnSe, определенных электронной микроскопией и рентгеновской дифракцией; наблюдали прямые разрешенные межзонные переходы в тонких пленках ZnSe, коррелирующие с их толщиной 20÷120 нм, растущей с дозой облучения; мощность конверсионной эффективности ГП n-ZnSe/p-H_2Pc/p-InP >1 % [35; с.435-440, 36; с.175-184, 37; с.182-187, 38; с.520-527]. Гетеро-наноспирали ZnO/ZnSe диаметром 6 мкм, шириной 100 нм, толщиной 150 нм, КЛ 380 нм ZnO с 80 нм и 600 нм ZnSe с 70 нм, могут быть применены для фотодетекторов и светодиодов (СД) [39; с.1-8]. ГП ядро/оболочка ZnO/ZnSe с сильно напряженными дефектами и интерфейсом излучает в 530 нм при 100 К путем рекомбинации фотогенерированных дырок с электронами в ионизированном O_v в ZnO, а 617 нм при 300 К связана с парами мелких доноров Zn_i и глубоких акцепторов V_{Zn} в ZnSe [40; с.1-12]. Получен солнечный элемент, сложенный из нанопроводов ядро/n-ZnO 40 нм, а оболочка/p-ZnSe 80 нм [41; с.15-18, 42; с.1-11]. Наностержни ГС ядро/оболочка ZnO/ZnTe имели ФЛ 384 нм ZnO, и 640 нм с ZnO/ZnTe, что сенсибилизирует фотоэффект [43; с.1-8]. ГС II типа n-ZnO/p-ZnSe обладают высокой фотокаталитической

активностью и применяются в качестве фотодетекторов от 355 до 638 нм [44; с.1-25, 45; с.1-4, 46; с.2793-2798]. Показано [47; с.992-997], что с уменьшением размера частиц ZnO в пределах 315-63 мкм увеличивается напряжение срабатывания ВАХ композитного варистора от 20 до 150 В. ГС n-GaP-n^+-$(ZnSe)_{1-x-y}(Si_2)_x(GaP)_y$, обладают выпрямляющими свойствами при -20÷+15 В, а при >10 В появляется красное излучение, обусловленное электронными переходами с зоны проводимости на уровни связи Si-Si с энергией 1.67 эВ, а при >11.5 В желтого света - на уровни Ga-P с энергией 2.21 эВ [48; с.150-156]. В НГС $(GaAs)_{1-xy}(Ge_2)_x(ZnSe)_y$ с НК ZnSe 59 нм и GaAs 48 нм скорость рекомбинации определяет природу комплексов, простых заряженных центров и локальных нанообразований [49; с. 59-65, 50; с.12-15, 51; с.59-62]. Получены полупроводниковые структуры pSi-n$(ZnSe)_{1-x-y}(Si_2)_x(GaP)_y$ с сублинейными ВАХ при 25÷220 ^{0}C [52; с.15-17]. Нанороды ZnO размером 100-150 нм выращены на разных подложках (Si, Al, Al_2O_3) с ФЛ от 368÷565 нм при 10-295 К, связанной со свободными экситонами, с собственным структурными (V_O) и примесными дефектами [53; с. 34-241, 54; с.168-173, 55; с.99-102, 56; с.2642-2645, 57; с.1-3, 58; с.1-6]. Исследовано воздействие гамма квантов ^{60}Co и гамма-излучения 7 МэВ в тепловой колонне реактора на сцинтилляторные характеристики нестехиометричных кристаллов ZnSe(Te,O,Zn) [59; с.375-381]. Полупроводниковые и диэлектрические НЧ малых размеров имеют физические свойства, кардинально отличающиеся от свойств однородных объемных образцов [60; с.349-356]. Отличие оптических и электрофизических свойств НЧ от свойств объемных образцов связаны с изменением их энергетического спектра. Это обусловлено, во-первых, образованием в запрещенной зоне областей разрешенных энергий носителей заряда, структура которых связана с большой плотностью поверхностных дефектов кристаллической структуры и со сложной формой НЧ. Во-вторых, обусловлены эффектом размерного квантования, приводящего к возникновению дискретного спектра энергии в зоне проводимости и к изменению энергетического спектра экситонов,

обусловленных пространственным ограничением локализации их волновых функций. В-третьих, электрические дипольные моменты переходов в таких квазинульмерных объектах могут принимать большие значения, превосходящие величины, типичные для объемных образцов. Образование указанных выше состояний носит пороговый характер в зависимости от критического размера НЧ. Одними из наиболее важных оптических и информативных характеристик электронной структуры и физических механизмов, обусловливающих оптические и электрофизические свойства НЧ, являются спектры пропускания и поглощения света ансамблем НЧ в видимом и ближнем инфракрасном (ИК) и УФ диапазонах. Максимальный средний поперечный размер НЧ находился в диапазоне от 40 до 50 нм. Энергетический спектр носителей заряда в НЧ имеет дискретные уровни в зоне проводимости. Размеры НЧ зависят от запрещенной зоны (E_g) материала (полупроводник или диэлектрик). Благодаря этому наноструктуры находят все большее применение в различных оптоэлектронных устройствах, а также в медицине [60; с.349-356].

§1.1. Получение нанокристалитов ZnO, гетероструктур и гетеропереходов ZnO/ZnSe, механические, электро-оптические свойства

Особый интерес к ZnO связан с экспериментальными наблюдениями яркого стимулированного излучения вплоть до комнатной температуры, что позволяет рассматривать ГС на его основе как альтернативу более дорогостоящим структурам в системе нитридов галлия, индия и алюминия. Полупроводник ZnO является ярким эмиттером при 300 К за счет высокой энергии экситона 60 МэВ, по сравнению с 26 МэВ для GaN и 20 МэВ для ZnSe, изготавливается на подложках большой площади, поддается обработке в жидких травителях и имеет относительно низкую стоимость. Большая сила осциллятора экситонных переходов позволяет надеяться на высокую эффективность переходов для светоизлучающих применений. Сочетание

высоких оптических, механических и пьезоэлектрических свойств ZnO определяет перспективность данного материала при разработке новых устройств наноэлектроники, нанофотоники и наномеханики.

Кристалическая структура: Структурные характеристики ZnO: тип вюрцит, пространственная группа 186–$P6_3mc$, в элементарной ячейке находится по два атома Zn и O, имеющих координаты (1/3, 2/3, 0); (1/3, 2.3, 1.2) и (1/3, 2/3, 0.3825); (1/3, 2/3, 0.8825). Позиция атома Zn обладает аксиальной симметрией (3m), поэтому параметр асимметрии градиента электрического поля на этом атоме η=0 [61; с.446-451]. Одномерные НС ZnO-нанопроволоки, наноленты, наноштыри, нанопрутки, нанотрубки, нанопропеллеры, наносамолетики, нанокантилеверы, двумерные скопления вискерсов получали разными методами типа парохимического транспорта и осаждения, молякулярно-пучковой эпитаксии, газофазного осаждения, химического смачивания, лазерной абляции и осаждения в присутствии катализаторов и на шаблонах-подложках, а также дуговым разрядом [62; с.88-94]. По спектрам рентгеноструктурного анализа (РСА) было показано, что добавление азота в ZnO привело к росту интенсивности пиков 100, 002, 101, 102, 110, 103, 112, 201 и ФЛ около $\lambda_{мак}$~410 и 590 нм [63; с.658-663]. НЧ ZnO размером 5 нм имели ориентации (100), (002), (101), (102), (110), (103), (112) и ФЛ при 395, 417, 442, 480, 522 нм связанной V_O [64; с.1605-1612]. Исследовано влияние толщины пленочного подслоя ZnO, а также толщины пленок катализатора роста (Cu) на морфологию наностержней ZnO, выращенных на подложках а -Al_2O_3(11-20) карботермическим методом. Толщина пленочного подслоя составляла 5-15 нм. РСА на дифрактометре ДРОН-3 ($CuK_{\alpha 1,2}$ излучение) показал высокую степень ориентации наностержней ZnO с кристаллографической осью (002) вдоль нормали к поверхности подложки [65; с.1-8]. РСА ГС n-ZnO/p-CuO, показал, что пленка *n*-ZnO имеет гексагональную структуру, на которой формируется моноклинная решетка p-CuO. Методом молекулярно-пучковой эпитаксии на подложках GaAs выращены НС, содержащие «жертвенный» слой ZnMgSSe

толщиной 10 нм и напряженный бислой ZnSSe/ZnSe толщиной 20 нм, где были получены микротрубки ZnSSe/ZnSe с многослойными стенками [66; с.75-78]. РСА показал, что поликристаллические тонкопленочные ГП n-ZnO/p-CuO имели ориентации (100), (002), (101), (102), (110), (103) [67; с.794-796]. РСА НГС ZnSe/ZnO показал образование кубической фазы ZnSe и гексагональной фазы ZnO, а сканирующий электронный микроскоп (СЭМ) - формирование НС ZnO размером 30 - 40 нм и сферических НЧ ZnSe от 25-30 нм, а спектр ФЛ содержит два пика при 390 нм и 475 нм [68; с.9174-9180]. Пленки ZnO имеют ориентацию (002) и размер 20÷40 нм, наностолбики ZnO с ориентацией (103), (112) и поперечным размером 35 нм, наногексагоны ZnO НЕХ с латеральными размерами 280 нм, высотой 200 нм и ориентацией (008), совпадающей с подложкой SiC, и межзонной рекомбинацией с ФЛ при 376 нм[69; с.348-357].

Оптические свойства: Показано, что в наноструктурных (НС) полупроводниках рост показателя преломления зависит от размера НЧ ZnO, при меньших размерах достигается максимум величин двулучепреломления и дихроизма за счет вклада свободных носителей заряда [70; с.230-234]. Экситонная ФЛ ZnO наблюдается при 385 нм, а зеленая полоса связана с донорно-акцепторными парами [69; с.1054-1059]. Спектры ФЛ эффективных резонаторов – изолированных наностержней ZnO с Al зеркалом на торце, полученных методом газофазного синтеза, показали, что при длине наностережней 8.3 мкм наблюдаются линии $\lambda_{мак}$=380.5 и 384.5 нм, а при 11.5 мкм $\lambda_{мак}$=382 нм и при 18.2 мкм $\lambda_{мак}$=384 нм, которые связаны с рекомбинацией свободных экситонов [71; с.1254-1259]. Спектр ФЛ с покрытого зеркалом торца наностержня ZnO длиной 140 мкм имел широкие полосы спонтанной экситонной ФЛ $\lambda_{мак}$=383 нм для различных интенсивностей лазерной накачки. А при максимальной интенсивности начинает проявляться вклад стимулированного свечения в виде узкой полосы $\lambda_{мак}$=390 нм. Спектр ФЛ со свободного торца наностержня имел $\lambda_{мак}$=388 нм практически не сдвигался. Краевая стимулированная ФЛ в ZnO возникает

либо при рекомбинации взаимодействующих свободных экситонов, либо при рекомбинации *e-h* плазмы [72; с.1274-1279, 73; с.1476-1480]. Наноразмерные структуры ZnO формировались при электрическом разряде в воде, где наблюдались полосы возбуждения ФЛ в УФ и видимой областях спектра с $\lambda_{мак}$~338 - 395 и на 408-430 и 430-440 нм. Как отмечено выше, полоса 385 нм приписывается экситонному излучению, а полоса 450÷550 нм рекомбинационному излучению *e-h* пар. Нанопроводы ZnO Q1D диаметром 0.3÷0.4 мм и длиной 20 мм применяются в различных электронных устройствах, энергосберегающих, чувствительных к напряжению, автономных устройств и других современных технологических приложений [74; с.1-8, 75; с.2985-2993]. Отжиг нанопорошка ZnO:Mn в кислород содержащей среде привел к перекристаллизации и росту интенсивности ФЛ при 416, 441 и 470 нм, а синтез в атмосфере азота образовал р-тип проводимости [76; с.1-5]. Радиусы наносфер кремнезема SiO_2 с квантовыми точками ZnO, оцененные с помощью электронного микроскопа, составляли ~1.9÷2.5 нм, при этом в спектре ФЛ наблюдались пики 3.2-3.3 эВ, обусловленные поверхностными состояниями квантовых точек, являющимися доминирующим каналом излучательной рекомбинации [77; с.481-487]. Полученный термическим отжигом слой ZnO на монокристаллической подложке ZnSe имел ФЛ в диапазоне 1.6-3.2 эВ при 300 K, где красная $h\omega_{max}(R)$~1.95 эВ, зеленая $h\omega_{max}(Y)$~2.1 эВ, желтая линии $h\omega_{max}(G)$~2.4 эВ обусловлены переходами через глубокие уровни, которые приписываются собственным точечным дефектам и УФ-межзонной рекомбинацией [78; с.59-62]. Гетеослой α-ZnSe/α-CdSe с геометрической структурированной поверхностью, состоящий из НК-пирамид разных размеров от 20 до 100 нм, имел высокую квантовую эффективность ФЛ η=15-20 %, пик при $h\omega_m$=3.24 эв связан с кванто-размерными эффектами, 2.72 эВ- с межзонными переходами свободных носителей заряда и доминирующей аннигиляцией связанных экситонов [79; с.1-3]. Спектр ФЛ

квантовых точек CdSe/ZnSe включает две полосы 2.1 и 2.65 эВ обусловленные рекомбинацией экситонов в мелкой и глубокой квантовых ямах [80; с.870-882]. Также получены пленки ZnO/Si, ZnO/c-Al_2O_3 и ZnO/стекло с ориентацией (002) и детекторы УФ излучения на основе структур - Ni/ZnO:N/Si/Ag с фоточувствительностью при λ=370 нм 0.6÷2.4 мА/Вт, Ni/ZnO:N/p-Si/Al - 210 А/Вт при λ=390 нм, ГП ZnO:N/p-Si [81; с.289-300].

Электронная структура: Термодинамически стабильный нанокомпозит ZnO/Ag с наностержнями ZnO 30-70 нм обладает высокой фоточувствительностью, концентрация некомпенсированной ионизированной донорной примеси N_d увеличивается от $2.4 \cdot 10^{14}$ до $5.6 \cdot 10^{17}$ $см^{-3}$ [69; с.348-357]. НЧ ZnO, нанесенные на Al и In_2O_3/SnO_2, имели *S* и *N* образную ВАХ. Механизм переноса носителей заряда связан с увеличением вероятности туннелирования, что приводит к повышению проводимости. Возрастание тока вызывает разогрев до некоторой температуры, при которой проводящий канал разрушается [82; с.393-396]. ВАХ полученных ГС ZnO/Si и ГП n-ZnO/p-Si и n-ZnO/n-Si показали выпрямление [83; с.84-87]. Наностержни ZnO представляют большой интерес для высоэффективных коротковолновых оптоэлектронных наноприборов благодаря большой энергии связи экситона, 60 МэВ, и высокой механической и термической стабильности, перспективен для создания полупроводниковых лазеров и СД в УФ области спектра. Эффективность свечения этих НС столь высока, что удается получать лазерный эффект при малой интенсивности оптической накачки [63; с.658-663, 64; с.1605-1612, 71; с.1254-1259, 72; с.1274-1279, 84; с.301-307, 85; с.1054-1059]. Нитевидный кристалл ZnO при контакте с InO имел линейные и симметричные ВАХ, где при освещении с отрицательной полярностью напряжения наблюдалась добавочная фотопроводимость (ФП), обусловленная фотоэмисией носителей заряда из InO в ZnO [86; с.741-744]. Пленки ZnO, выращенные на подложке Al_2O_3, имели концентрацию электронов $n=8.27 \cdot 10^{16}$ $см^{-3}$ [87; с.545-550]. В последнее время большое

распространение имеет технология с использованием импульсного лазерного излучения для получения качественного ZnO p-типа проводимости с целью формирования барьерных структур. Воздействием непрерывного CO_2-лазерного излучения были получены монокристаллические нити ZnO в виде игл длиной 0.3-0.8 мм, диаметром 1-10 мкм, с удельным сопротивлением $3 \cdot 10^2$-1 Ом·см, которые имели слабую электролюминесценцию (ЭЛ), обусловленную инжекцией из контактов и участием собственных дефектов, распределенных неоднородно и влияющих на электрическое поле [88; с.1147-1150]. Образец p-типа ZnO имел концентрацию дырок 10^{15}-10^{17} $см^{-3}$ [89; с.1299-1305]. Экситонный спектр вюрцитных квантовых ям ZnO/ZnMgO, выращенных методом молекулярно-пучковой эпитаксии с плазменной активацией O на подложках сапфира (0001), показал значения масс электронов $m_e=0.28 \cdot m_0$ и дырок $m_{hA}=1.55 \cdot m_0$, $m_{hB}=1 \cdot m_0$ в ZnO [90; с.783-787].Наиболее изученными квантово-размерными ГС на основе ZnO являются квантовые ямы, изготовленные в системе $ZnO/Zn_{1-x}Mg_xO$, где ZnO-материал квантовой ямы, а $Zn_{1-x}Mg_xO$-материал барьеров, ширина запрещенной зоны которого может варьироваться от 3.36 эВ (x=0) до 3.87 эВ (x=0.33). ВАХ ГС n-ZnO/p-CuO измерена только при прямом направлении, но показала формирование *n-p* – перехода в слое p-CuO и n-ZnO, напряжение отсечки ≤10 В [91; с.298-300]. Возобновившийся в последнее время интерес к полупроводниковым сплавам $Zn_{1-x}Cd_xSe$, выращенным на подложке GaAs методом молекулярно-лучевой эпитаксии, связан с их широким использованием для создания квантово размерных структур, включающих квантовые ямы, нити и точки. Там возникает проблема правомерности переноса свойств объемного материала на тонкие слои, но предполагается, что эти свойства идентичны [92; с.982-985]. Фотовольтаические ГС ZnO−CuO имеют собственную оптическую плотность в диапазоне 280-300 нм для ZnO и 500-1000 нм для CuO, их можно применять в качестве прозрачных электродов. Наностержни ZnO с длиной 2-2.5 мкм, увеличивают площадь активного ГП в десятки раз [93; с.1276-1282]. По механизму

растворения рекристаллизации получена гетероструктура II типа 3D ZnO/ZnSe с значительным эффектом фотокаталитических процессов в видимой области, за счет стимулированного переноса носителей заряда, которые применяются для фотоэлектрохимического разделения воды и в солнечных элементах [94; с.243-250]. Гидротермическим методом получена ГС ZnO\ZnSe с уникальной нанонапряженной решеткой, которая поглощает видимый свет с высокой скоростью разделения заряда, высокой эффективностью впрыска электрона и высокой химической стабильностью, значительную активность для фотоэлектрохимического окисления воды, также фотокаталитического применения (например, фотоэлектрических элементах и органической деградации) [95; с.1-11]. Значения $N_d \sim 10^{16}$ см$^{-3}$ являются типичными для номинально нелегированного n-ZnO, обусловленным мелкими донорными дефектами в виде V_O и Zn_i [96; с.113-120]. Высокопроводящий нанопровод *p*-ZnSe(Sb)/ZnO имел p-n-переход с выпрямляющими свойствами, где запирающее напряжение составляло U=±40 В, высокую чувствительность к освещению видимым светом, ФЛ при $\lambda_{мак}$=624 нм (1.99 эВ), связанной с глубоким уровнем, высокой электропроводностью (ЭП) [97; с.1-8].

§1.2. Структура и физические свойства ZnSe с разными примесями

Кристалическая структура: Методом дифракции тепловых нейтронов в $Zn_{1-x}Ni_xSe$ (x=0.0025), $Zn_{1-x}Cr_xSe$ (x=0.0029), $Zn_{1-x}V_x^{2-}Se$ (x=0.0018), $Zn_{1-x}Cr_x^{2-}Se$ (x=0.0006), $Zn_{1-x}Ni_xO$, а также тригональных ZnSe:Ni, ZnSe:V и тетрагональных ZnSe:Cr полупроводниках обнаружено существование фазового перехода, структурные искажения решетки, диффузное рассеяние, сосредоточенные в окрестности сильных брэгговских отражений, обусловленное наноразмерными сдвиговыми деформациями решетки ZnSe, типы которых определяются эффектом Яна–Теллера *3d*–ионами [98; с.2151-2156, 99; с.1905-1908]. Изовалентная примесь Te, оказывает положительное

влияние на структурное совершенство кристаллов ZnSe, связанное с полнотой протекания вюрцит–сфалеритного фазового перехода. РСА показал, что в кристаллах $ZnSe_{1-x}Te_x$ при C_{Te}<0.3 масс.% обнаруживаются двойники и дефекты упаковки; C_{Te}≥0.6 масс.% приводит к тетрагональному искажению кристаллической решетки [100; с.656-659]. Методом дифракции тепловых нейтронов исследовали локальные искажения кубической кристаллической решетки полупроводникового соединения $Zn_{1-x}Co_xSe$ (x=0.01), где обнаружено пространственно неоднородное структурное состояние, а также локальные атомные и магнитные структуры ZnSe кристаллов, легированных магнитоактивными ионами, т.е. 3d–элементами (Ni^{2+}, Mn^{2+}, Cr^{2+}, V^{2+}, Fe^{2+}) [101; с.2093-2096]. В рентгенограммах ZnSe наблюдали пики (111), (220) (311) и (400) в области от $2\theta=10\div75^0$ [102; с.227-232]. Теоретически описано самоупорядочение изоэлектронных примесей Mg и O в ZnSe, показано, что преимущество в формировании связей Mg-O и Zn-Se над образованием связей Mg-Se и Zn-O приводит к самоорганизации примесей Mg и O в ZnSe в широком диапазоне концентрации [103; с.129-133].

Мехнические свойства: Методом измерения микротвердости (H_μ) и химического избирательного травления определена глубина нарушенного слоя, образующего на поверхности кристаллов фазу CdZnTe при их стандартной механической обработке. Показано, что в кристаллах CdZnTe толщина нарушенного слоя зависела от концентрации Zn. Значения H_μ на плоскости скола для концентрации Zn от 0 и 8.3 ат% составляли соответственно 0.41 и 0.82 ГПа, т.е. различались в 2 раза [104; с.1126-1129].

Оптические свойства: Сцинтилляторные кристаллы ZnSe(Te,O) с люминесценцией $\lambda_{мак}=590\div640$ нм, временем отклика 1-50 мкс, уровнем послесвечения через 5 мс не более 0.01-0.05%, с высокой радиационной стабильностью применяются в томографии в детекторах нового типа «сцинтиллятор-фотодиод». ZnSe(Te) с полупроводниковыми свойствами используют для создания интегрированных сцинтиляционно-электронных

детекторов рентгеновского излучения типа «светочувствительная ГС $A^{II}B^{VI}$ - полупроводниковый сцинтиллятор ZnSe(Te)», детекторы заряженных частиц и УФ излучения, основанные на барьерной структуре Шоттки «металл-nZnSe(Te)», с квантовой эффективностью 0.3-0.4 электрон/квант в области 0.20-0.47 μм [105; с.356-359]. Термообработка (ТО) халькогенидных сцинтилляционных кристаллов ZnSe(O) и ZnSe(Te) в среде Zn, образует 3-комплекса-$V_{Zn}Zn_iO_{Se}$ и $Zn_iV_{Zn}Te_{Se}$ центров излучательной рекомбинации в полосах Л-600-620-635 нм, обеспечивает высокую проводимость n-типа с концентрацией свободных электронов 10^{17}-10^{19} $см^{-3}$, подвижностью при Т=80÷350 К, 150÷400 $см^{-2}/(В·с)$, высокий световыход, радиационную стойкость, очень низкий уровень послесвечения. Они применяются для создания детектирующих систем-мультиэнергетической быстродействующей радиографии с повышенной чувствительностью, «фосфич»-детекторы, а также датчики ионизирующих излучений с интегрированными на поверхности ХС-кристаллов фотоприемниками на основе ГС и барьеров Шоттки [106; с.51-58]. Сцинтилляторные кристаллы ZnSe(Te) и ZnSe(Te,O) с Л-600нм применяются в инспекционной и медицинской аппаратуре. При возбуждении кристаллов ZnSe(Te):Zn электронами с энергией 150 кэВ и лазером (3.49 эВ) наблюдается КЛ и ФЛ в “красной” области 600÷640 нм, за счет термостабильных центров (V_{Zn},Zn_i,Te_{Se}) с энергией активации E_a ловушек 0.65÷0.70 эВ, низким уровнем послесвечения 0.05% через 1÷5 мс [107; с.138-142]. Фоточувствительная структура на основе монокристаллов ZnSe применяется в качестве фотодетекторов коротковолнового спектрального диапазона, чтобы контролировать модификацию поверхности в результате взаимодействий с окружающей средой посредством поляризационной спектроскопии фотоактивного поглощения [108; с.809-813]. В спектрах ФЛ ZnSe(Cu) при 300 К полоса с $\lambda_{мак}$=641 нм (1.93 эВ) связана с излучательной рекомбинацией свободного электрона с дыркой, захваченной на уровень Cu^+, отстоящий на 0.72 эВ выше потолка валентной зоны [109; с.1621-1624]. Спектр ОП кристаллов ZnSe:Cr, измеренный на

спектрофотометре СФ-46 с дифракционной решеткой, при 77 К имел единственную линию 2.766 эВ, которая смещается до 2.614 эВ при росте температуры 293 К [110; с.401-404]. Увеличение степени легирования Со кристаллов ZnSe, привело к смещению E_g от 2.76 до 2.30 эВ в спектре оптического поглощения [111; с.815-818]. Показано, что увеличение концентрации Fe приводит к появлению дополнительных полос фотопроводимости (ФП) в области энергий световых квантов 1.7-2.6 эВ и возрастанию их интенсивности. Обнаруженные полосы ФЛ кристаллов ZnSe:Fe являются результатом переходов в ионе Fe^{2+} [112; с.1171-1174]. Проведены теоретические расчеты температурной зависимости зонной структуры и энергии одноэлектронных уровней: $L_{1,3}$, M_{4V}, H_{3V}, $A_{5,6V}$, $Г_{6v}$ и т.г. полупроводниковых соединений типа вюрцита: ZnS, ZnSe, ZnTe, CdTe [113; с.908-916]. $ZnSe_{1-c}Te_c$ имеет сильное экситон-фононное взаимодействие, при концентрации Te $c \leq 0.3$, что проявляется в спектрах в виде бесструктурной полосы с полушириной ~0.1 эВ, а при возрастании ($c>0.3$) видно уменьшение глубины локализации экситонов и сужение полос [114; с.1420-1425]. Спектры поглощения, возбуждения ФЛ и ИК пропускания для ZnS(O)-ZnSe(O) показали, что величина расщепления ZnS зоны проводимости зависит от $[O_S]$, это может смещать спектральное положение полос поглощения и линейно изменять E_g. При очистке образца от О, край фундаментального поглощения сдвигается в коротковолновую сторону почти до «чистого» ZnSe и увеличивается прозрачность в полосе пропускания, а присутствие О уменьшает пропускание в полосе прозрачности, за счет рассеяния света скоплениями О в кристаллах. Спектральное положение полос зависит от концентрации О, при неоднородном распределении наблюдается их смещение или размытие [115; с.174-179]. Вакуумная обработка кристаллов ZnSe существенно увеличивает интенсивность голубой полосы краевой люминесценции и подавлению красно–оранжевой, обусловленной рекомбинацией на донорно-акцепторной пары (ДАП), в состав которых входят отрицательные $V_{Zn}^{//}$ и положительные $V_{Se}^{\bullet}$ [116;

с.1034-1035]. При воздействии имульсом мощного лазера, количество полос в спектре ФП ZnSe зависит от концентрации примеси: при ее росте до 10^{16} $см^{-3}$ происходит увеличение и смещение полосы E_g от 2.670 эВ до 2.557 эВ [117; с.437-441]. Спектр пропускания коллоидного раствора квантовых точек CdSe/ZnS и спектр возбуждения ФЛ при $\lambda_{мак}$=552 нм, связанный с экситонным переходом, при этом концентрация квантовых точек в коллоидном растворе была около 10^{17} $см^{-3}$ [118; с.1809-1814]. ФЛ самоактивированных кристаллов ZnSe имела широкую полосу излучение $I_{ФЛ}$ при $\lambda_{мак}$~630 нм, $h\nu$~1.97 эВ, после ультразвуковой обработки в течение 60 мин смещается в коротковолновую область, достигая значения $\lambda_{мак}$~565 нм, $h\nu$~2.2 эВ. Движение краевых дислокаций под действием ультразвука приводит к перегруппировке и генерации дефектов, образующих ГУ, влияющих на фоточувтсвительность и излучательную рекомбинацию [119; с.282-285]. В монокристаллах *n*-ZnSe, отожженных в расплаве LiCl и легированных примесями Cu, Ag, Au, создаются глубокие акцепторные центры, являющиеся собственными дефектами (V_{Zn}), а ассоциаты (V_{Zn},V_{Se}) ответственны за полосу D самоактивированного излучения ФЛ при $\lambda_{мак}$=600 нм [120; с.1327-1331]. Известно, что дефектные центры в ZnSe, включающие катионные вакансии, обнаруживают полосу поглощения при ~500 нм (~2.48 эВ) - дефектные центры, включающие $\left(V_{Zn}^{-1}\right)$, широкая полоса излучения при ~620 нм (~2.01 эВ) - самоактивированное излучение донорного центра <двухзарядная вакансия Zn>$\left(D-V_{Zn}^{-2}\right)$, и полоса при ~720 нм (~1.72 эВ) - излучения дефектного центра, включающего изолированную вакансию Zn. Для ZnSe уровень Ферми расположен вблизи середины E_g, поэтому дефектные центры, включающие катионные вакансии, исходно заполнены электронами. Низкотемпературная антистоксовая ФЛ в ГС CdSe/ZnSe, обусловлена большой плотностью наноостровков, процессом захвата носителей на уровни размерного квантования и значительной концентрацией глубоких дефектных состояний, включающих катионные вакансии на

гетерогранице барьер-наноостровок [121; с.724-729]. Кристаллы ZnSe легированные Zn, Se, и Te после отжига в парах Zn имеют нелинейные ВАХ типа варисторов, и резко возрастает интенсивность РЛ ($I_{РЛ}$) при $\lambda_{мак}$=630-640 нм. Кристаллы ZnSe(Te^{2-}):Zn с концентрацией свободных электронов $n>10^{18}$ $см^{-3}$ имели сложные центры излучательной рекомбинации $V_{Zn}^{2-}Te_{Se}(Zn_I^{+})_n$, при 300 К, с $\lambda_{мак}$=595 нм. Атом Te, замещающий атом Se, играет роль стабилизатора V_{Zn}, не давая атомам Zn занять пустые узлы. Комплекс $V_{Zn}^{2-}Te_{Se}$, окруженный двумя или большим числом Zn_i, имеет отталкивающий барьер для дырки и малую вероятность ее захвата при низких температурах. С ростом температуры вероятность захвата дырки резко возрастает, увеличивается $I_{РЛ}$ высвечивания в полосе в $\lambda_{мак}$=595 нм. Такая же полоса наблюдалась в ZnSe:Zn ($n>10^{19}$ $см^{-3}$) [122; с.1211-1215]. ТО высокоомного кристалла ZnSe ($\rho\sim10^{8}\div10^{10}$ Ом·см) в парах Sn, Pb, Ga привела к снижению ($\rho\sim6.3\cdot10^{2}\div1.3\cdot10^{0}$ Ом·см). ФЛ в области 450÷800 нм, объясняется туннельной рекомбинацией электронов, локализованных в ямах случайного потенциального рельефа с дырками на более глубоких акцепторных уровнях [123; с.378-381, 124; с.806-807]. В кристаллах *n*-ZnSe, отожженных в вакууме, и в расплавах Zn и Se в спектре ФЛ наблюдались две узкие полосы А (443 нм, 2.799 эВ) и В (458 нм, 2.707 эВ) [125; с.178-182]. В монокристаллах ZnSe:Zn наблюдается резкое возрастание положительной примесной поверхностной фотоЭДС в спектральной области 2.0-2.6 эВ, связанной с двойными оптическими и/или фототермическими переходами, приводящими к появлению свободных дырок в валентной зоне с их последующей аккумуляцией в области пространственного заряда и/или захватом на поверхностных электронных состояниях [126; с.159-162]. Спектры ФЛ кристаллов ZnSe с умеренной концентрацией In~10^{17} $см^{-3}$ содержал две полосы с $\lambda_{мак}$=560 и 625 нм, при In~$3\cdot10^{17}$ $см^{-3}$ преобладало желто-зеленое излучение, а при In~$3\cdot10^{18}$ $см^{-3}$ возрастал удельный вес красно-оранжевого свечения [127; с.920-926]. Примесь Au в ZnSe проявляет

амфотерные свойства, при малом содержании создаются дефекты Au_i донорного типа, при большом образуются дефекты замещения Au_{Zn} акцепторного типа. Обнаружен эффект «разогрева» носителей тока электрическим полем, в основе которого лежит явление ударной ионизации примесей в электрическом поле. Спектры ФЛ кристаллов ZnSe:Zn:Au содержат широкую полосу с двумя пиками при 599 нм (2.07 эВ) и 628 нм (1.97 эВ), которые увеличиваются при росте степени легирования [128; с.1-21]. Изучали влияние примесей Ga, As, Zn, Se и Te в монокристаллах ZnSe на спектры ФЛ [129; с.130-133, 130; с.1442-1451, 131; с.43-48, 132; с.227-231, 133; с.1088-1097, 134; с.1832-1834, 135; с.738-743, 136; с.1824-1831]. Методом спектроскопии нелинейного поглощения света, показано, что ТО в парах Zn монокристалла ZnSe приводит к формированию Zn_i полосы наведенного поглощения с порогом при 2.38 эВ, энергия активации 0.4 эВ и термоактивации 0.23 эВ и ФЛ при $\lambda_{мак}$=1.95 и 2 эВ при 80 К [130; с.1442-1451, 131; с.43-48]. На спектре ФЛ показано, что ТО монокристаллов ZnSe:(0.25%Te) привела к формированию (V_{Zn}+D^++Te_{Se}) ассоциатов самоактивированной полосы $\lambda_{мак}$=1.99 и 2.07 эВ при 300 К [134; с.1832-1834, 135; с.738-743, 136; с.1824-1831]. В кристаллах ZnTe, отожженных в парах Zn, основным дефектом является пара Френкеля, сильные каналы рекомбинации на *Z*-центре, основные компенсирующие ГУ являются комплексы в подрешетке металлоида с изолированной примесью -O, с которыми связана ФЛ с E~1.985 эВ [137; с.1010-1017]. Спектры голубой ФЛ кристаллов ZnSe:Zn показали, что с ростом возбуждения заполняется ГУ и более эффективным становится излучательный переход свободных электронов на мелкий акцепторный уровень с энергией активации 0.12 эВ [138; с.31-36]. В кристаллах *n*-ZnSe:Zn:Cu зеленая (530 нм) ФЛ связана с центром $\left(Cu_{Zn}^{++}\right)$ с глубиной залегания 0.12-0.15 эВ, а красная полоса (640 нм)- с центрами (V_{Zn}, Zn_i), обе полосы зависят от способа легирования Cu и возбуждаются как межзонными переходами, так и переходами электронов с

мелких акцепторных уровней (E_g-$h\nu_{ex}$=0.217-0.269 эВ) в зону проводимости [139; с.171-177]. Кристаллы ZnSe имели низкую проводимость δ_n~10^{-10} Ом$^{-1}$см$^{-1}$, определена глубина залегания уровня Zn_i~0.6 эВ, диффузионные слои ZnSe<Zn,Mg> имели высокую проводимость до 10^{-1} Ом$^{-1}$см$^{-1}$, а спектр ФЛ состоял из двух полос В-голубой и О-оранжевой с $\lambda_{мак}$=2.68 и 1.97 эВ. Наличие Mg приводит к практически полному исчезновению О - полосы, а отжиг в парах Zn уменьшает ее интенсивность на порядок, но увеличивается интенсивность В-полосы [140; с.48-50]. Наблюдались отклонения от стехиометрии в ZnSe при концентрации О ~ 10^{20} см$^{-3}$, когда стабилизируется комплекс $\left\{O_S^* \cdot Zn_i^{\bullet} \cdot V_{Zn}^{II}\right\}^I$. По спектрам КЛ видно, что при избытке Zn в кристаллах ZnSe,O образуются ДАП $\left\{O_S^* \cdot Zn_i^{\bullet} \cdot V_{Zn}^{//}\right\}^{/} - Zn_i^{\bullet}$, усиливается полоса SA(I) и сохраняется до 300-400 К [141; с.25-33]. Полоса КЛ 730 нм связана с присутствием фазы ZnO [142; с.39-43]. Такие центры в кристаллах ZnS(O) приводит к росту интенсивности свечения $\lambda_{мак}$=600 нм связанной с ZnO с [O_S]~10^{19} см$^{-3}$. Зеленое свечение в области ~700-800 нм наблюдалось для ZnSe(O), ZnSe·Cu(O), ZnSe·Cu и ZnS·Cu. Увеличение [O_S] в ZnS при избытке Zn приводит к росту и смещению полосы свободных экситонов - КЛ SA-комплексов при 410 нм [143; с.1039-1045, 144; с.513-520, 145; с.131-135]. Дана новая интерпретация спектров самоактивированной КЛ кристаллов ZnSe [Cu]≥10^{16} см$^{-3}$ с [O_{Se}]~$5\cdot10^{19}$ см$^{-3}$, где при избытке Zn, повышается растворимость О и реализуется самоактивированное свечение с участием центров SA(I) на Е-уровне при λ=600 нм и Cu(I) при λ=550 нм [145; с.131-135]. Кристаллы ZnSe:Yb с краевой ФЛ обладали экситонной природой, высокой эффективностью (~30% при 300 К) и температурной стабильностью для получения высокотемпературного лазерного излучения, а также могут служить основой голубые СД при успешном решении проблемы создания эффективного инжектирующего контакта [146; с.37-40]. Облучение электронами, протонами, а также отжиг в парах Zn привели к изменению микроструктуры монокристаллов ZnSe и ZnTe [147; с.329-332]. Изучена

деградация ГС $Zn_{1-x}Cd_xSe/ZnSe$ при измерении КЛ под накачкой электронным пучком в СЭМ и в просвечивающем электронном микроскопе [148; с.1263-1273]. Спектры излучающих структур ZnO-ZnSe имели интенсивные полосы при 467, 525 нм и слабую полосу с $\lambda_{мак}$=615 нм. Появление полосы 525 нм обусловлено возникновением слоев *p*-ZnSe, профили распределения O и Se свидетельствуют о резком переходе от ZnO к ZnSe [149; с.641-646]. Спектр ФЛ кристаллов Ni-ZnSe(Te) имеет широкую полосу с $\lambda_{мак} \approx 640$ нм. Величина внешнего напряжения в пределах 6 В и знак не изменяет положения $\lambda_{мак}$ полосы излучении ФЛ, однако влияет на ее интенсивность и форму [150; с.1210-1212]. Спектр ЭЛ ГП *p*-ZnTe-*n*-CdS_xSe_{1-x} и *p*-ZnTe-*n*-CdS с широким максимумом при 2.1 эВ свидетельствует о двухсторонней инжекции носителей тока [151; с.390-393]. ЭЛ наблюдалась только на крупных дефектах монокристаллов или в блочных кристаллах ZnTe<Mn>, содержащих границы разделов, и не зависела от полярности прикладываемого напряжения, то есть инжекция с контактов отсутствует, а реализуется барьерная предпробойная ЭЛ. После достижения максимально возможных в эксперименте напряжений условие поддержания лавинного размножения в барьерах нарушается, что приводит к срыву ЭЛ [152; с.920-922]. Светоизлучающие диоды (СИД) на основе ZnSe имеют широкую полосу ФЛ желтой эмиссии около 585 нм [153; с.1064-1070]. Система $ZnSe_xTe_{1-x}$ используется для оптоэлектроники как СИД, где край спектра поглощения изменяется в зависимости от x до 0.4 [154; с.119-121]. ZnSe применяется для изготовления оптических окон, линз, призм, зеркал в частности в ИК-технике, в системах CO_2-лазеров высокой мощности [155; с.90-99]. В спектре рекомбинационного излучения эпитаксиальных ГП *p*-ZnTe-*n*-CdSe при приложении смещения в прямом направлении на границе подложка-пленка появляется яркая полоса света, которая расширяется и становится более яркой при увеличении плотности тока, наблюдается заметная ЭЛ в области контактов. Регистрация спектра излучения твердого раствора $Zn_xCd_{1-x}Te$ производилась в плоскости, параллельной *p-n* переходу с

максимумом $h\nu$=2.21-2.23 эВ [156; с.852-857]. В кристаллах ZnSe(Al), отожженных в расплаве Bi, интенсивность оранжевой полосы КЛ $\lambda_{мак}$≈630 нм (1.968 эВ) уменьшается по сравнению с интенсивностью доминирующей желто–зеленой полосы с $\lambda_{мак}$≈550 нм (2.254 эВ) в зависимости от температуры. Предполагают, что эти полосы обусловлены рекомбинацией ДАП [157; с.1526-1531]. РЛ и ФЛ монокристаллов ZnSe имела широкую рекомбинационную полосу самоактивационной люминесценции при $\lambda_{мак}$=626 нм (1.98 эВ), связанной комплексным центром (V_{Zn} и примесного мелкого донора +D) [158; с.594-599, 159; с.25-30]. Также наблюдали линейный рост интенсивности РЛ ZnSe при $\lambda_{мак}$=630 нм (1.98 эВ) с увеличением тока рентгеновской трубки от 5÷25 мА [160; с.1-8, 161; с.1-10]. Введение Te в кристаллы ZnSe увеличивает концентрацию излучательных центров и эффективность соответствующего им длинноволнового излучения. Поскольку атомы Te имеют меньше значение электроотрицательности, чем замещаемые им атомы Se, и характеризуются притягивающим дырку и отталкивающим электрон потенциалами, то непосредственная близость Te к донору должна уменьшать его энергию ионизации, а в случае акцептора-увеличивать. В спектре КЛ излучение проявляется в виде полосы с $\lambda_{мак}$≈600 нм, а в спектрах ФЛ λ>520 нм [162; с.1734-1741]. Излучательная рекомбинация фотовозбужденных электронов в слое ZnSe и дырок в слое BeTe, находятся в спектральной области ~2.0 эВ при низких уровнях возбуждения. В ГС 2-го типа ZnSe/BeTe наблюдалась быстрая осциллирующая перестройка в спектральном составе излучательной рекомбинации [163; с.555-559]. Лучшие СИД были изготовлены на основе твердых растворов $ZnSe_xTe_{1-x}$, при 0.4≤x≤0.5 (p-тип) с *p-n*- переходом диффузии Al $\lambda_{мак}$=625 нм. Плавные ГП образовались в твердом растворе $Zn_xCd_{1-x}Te$ около x=0.4 при $\lambda_{мак}$=720 нм [164; с.129-155]. Белая ЭЛ наблюдалась гомопереходе *n*-ZnO/*p*-ZnO, а зеленая в ГС ZnO/GaN, ZnO/AlGaN, ZnO/SiC. В ГС n-:In/p-GaN:Mg/GaN/Al_2O_3 под контактом ZnO возникает желтая ЭЛ, переходящая с ростом тока в белую и затем фиолетово-

белую. В результате определены пять основных излучательных переходов 3.3, 2.87, 2.54, 2.26, 2.23 эВ. Белая ЭЛ ГС n-:In/p-GaN:Mg/GaN/Al_2O_3 обусловлена наложением двух наиболее ярких спектральных линий: синей, λ=440 нм (2.87 эВ), связанной с переходами с мелкого донорного уровня в валентную зону GaN, и желтой, λ=550 нм (2.2-2.3 эВ), связанной с дефектами решетки GaN [165; с.584-589]. Наблюдалась ЭЛ в моно и поликристаллическом ZnO в полосе $\lambda_{мак}$=505 нм, которая связывается с собственными поверхностными дефектами, где концентрация электроактивных центров N составляет порядка 10^{18} $см^{-3}$ [166; с.100-150]. Спектры ФЛ полученных структур n-GaAs-p-$(GaAs)_{1-x}(ZnSe)_x$($0 \le x \le 0.80$) имели широкую полосу, охватывающую практически весь видимый диапазон спектра излучения от 400 до 760 нм с узким пиком излучения при $\lambda_{мак}$=465 нм, что соответствует экситону на краю запрещенной зоны ZnSe - $E_{ph}=E_{g,ZnSe}$=2.67 эВ [167; с.1910-1919]. В спектре ФЛ ГС типа II ZnSe/BeTe видны два экситонных резонанов с энергиями порядка 2.8 и 2.0 эВ, которые связаны с «пространственно прямым» экситоном в ZnSe и «непрямым» экситоном с дыркой, локализованной в слое BeTe, и электроном в слое ZnSe [168; с.1093-1095]. Сверхрешетки на основе ZnSe/BeTe являются ГС типа II с большой величиной локализующего потенциала для электронов в слое ZnSe (≥2.0 эВ) и для дырок (~0.8 эВ), минимум энергии которых находится в слое BeTe. В ZnSe E_g~2.8 эВ, тогда как в BeTe существенно больше -E_g~4.5 эВ это различие позволяет при фотовозбуждении генерировать e-h только в слое ZnSe. В ГС ZnSe/BeTe обнаружен значительный (>0.1 эВ) красный сдвиг края межзонной рекомбинации в слоях ZnSe. Численные расчеты показали существенное влияние макроскопических электрических полей, индуцируемых разделенными зарядами, на энергию прямого перехода, в ГС, что приводит к дополнительному уменьшению энергии перехода [169; с.1886-1893]. ГП ZnSe-ZnTe оказались светочувствительными в интервале значений длин волн 0.4-0.65 нм. При достаточно высоком уровне возбуждения примесные центры истощаются, и начинается генерация *e–h*

пар в объем, приводящая к резкому росту концентрации неравновесных носителей [170; с.1603-1604]. Изучался рост нано-проволок и нано-игл ZnSe методом молекулярно-пучковой эпитаксии, и наблюдалась ФЛ в широкой области от 450 до 650 нм [171; с.1-4]. Исследована зависимость спектров ФЛ квантовых ям ZnS-ZnSe с различными концентрациями центров локализации от интенсивности возбуждения и температуры [172; с.1486-1491]. Спектры отражения и ФЛ гетеослоев ZnSe кубической и гексагональной модификаций, полученных методом изовалентного замещения, имели экситонные полосы 2.7 и 2.9 эВ при 300 К [173; с.87-90]. Наблюдалось красная ФЛ (λ_{max}~611 нм) в ZnSe, обнаружены донорные уровни с оптической глубиной залегания 0.6 эВ и фоточувствительные центры, расположены на 0.85 эВ выше потолка валентной зоны в ZnSe [174; с.106-121, 175; с.1674-1677]. Исследовали яркость ФЛ и концентрации фоточувствительных парамагнитных центров в самоактивированных ГС ZnSe/GaAs [176; с.11-14]. Излучатели на основе ZnSe имеют большой квантовый выход, но и высокое электрическое сопротивление [177; с.38-46]. Путем оптического детектирования магнитного резонанса ФЛ после электронного облучения ZnSe наблюдали пары Френкеля V_{Zn}^{-} и Zn_i^{+} [20; с.7779-7788]. Малые дозы γ-облучения ^{60}Co монокристаллов ZnSe на максимуме экситонной ФЛ привели к увеличению ширины запрещенной зоны (E_g) при 4.2 К в результате преимущественного вклада радиационно стимулированных процессов твердофазной перекристаллизации. При высоких дозах γ-облучения накапливаются точечные радиационные дефекты, приводящие к появлению хвостов плотности состояний в E_g, что, возможно, появляется как уменьшение ее ширины. Экспериментально наблюдали длинноволновое смещение края поглощения при высоких дозах облучения, но объяснения не дали [178; с.757-758]. Также изучено влияние гамма-облучения на свето-выход, характеристики спектральной кинетической люминесценции новых полупроводниковых сцинтилляторов на базе

ZnSe(Te), где радиолиз приводит к уменьшению массы поверхностного слоя кристаллической структуры [179; с.250-280].

Электронная структура: Монокристаллы ZnSe n-типа имели структуру сфалерита с удельным сопротивлением 10^7-10^{10} Ом·см, где не наблюдалась видимая ЭЛ [100; с.656-659]. Ионное и ковалентное описание ZnSe показывает, что дырка локализуется на одном узле Se около V_{Zn} , а Zn_i окружен 4 ионами Se. Расчетные энергии для катиона и для аниона близки друг другу: для случая беспорядка Шоттки - более 3 эВ, а для беспорядка Френкеля - выше 6 эВ [180; с.4649-4659]. Температурная зависимость теплопроводности и скорости ультразвука в кристаллах ZnSe, ZnSe:Ni с концентрацией примеси $5.5 \cdot 10^{19}$ $см^{-3}$, ZnSe:Cr, ZnSe:Ni^{2+}, Co^{2+}, Fe^{2+}, ZnSe:V^{2+} и ZnSe:Mn^{2+} показала, что магнитные примеси приводят к увеличению степени ионности связи на примесном центре [181; с.1214-1218, 182; с.1707-1709]. В работе [183; с.1475-1478] показана возможность создания нового типа приборов на широкозонных изолирующих полупроводниковых кристаллах: неполяризующихся детекторов - дозиметров излучений. Изучены новые комбинации детектора на поверхности широкого световода, где был применен маленький кристалл ZnSe(Te) с чувствительностью 5.5 $см^{-2}$ для β-источника [184; с.395-402, 185; с.161-170]. В настоящее время успешно развиваются и могут оказаться перспективными *p*-*n*–структуры, фоторезисторы, широкополосные фотосенсоры линейно поляризованного излучения и барьеры Шоттки на основе полупроводников ZnO, ZnS, ZnSe, In/ZnTe [186; с.1327-1332, 187; с.1025-1055]. При увеличении прямого смещения рекомбинационный ток в ГП *p*-ZnTe-*n*-ZnSe сменяется туннельным, а полный ток будет ограничиваться менее вероятным процессом. Поскольку потенциальный барьер со стороны ZnSe намного ниже, чем со стороны ZnTe, то надбарьерный ток в основном электронный и может реализоваться и при прямом и при обратном смещении. Туннельно-генерационный ток при низких напряжениях определяется менее вероятным процессом генерации и областью пространственного заряда. При больших

обратных смещениях наблюдается резкое увеличение тока вследствие процессов ударной ионизации [188; с.1074-1076]. Легирование Ni, N, As, Li, Na, K высокоомных кристаллов ZnSe привело к увеличению теплосопротивления, формированию ГУ при 2.1 эВ, донорного уровня для N_{Se}-N_{Zn} 47 МэВ и As_{Se}–Zn_i 68 МэВ, *p*-типу проводимости [189; с.227-230, 190; с.3192-3206]. Изучены микроскопические характеристики ZnSe *p*-типа, легированных примесями Cd, Mg, Be, S, Te, Ga, Cl, причем энергия миграции Zn_i составляла 0.6-0.7 эВ, а концентрация носителей $n=2\cdot10^{18}$ $см^{-3}$ [191; с.2700-2712]. Материалы *p*-типа ZnSe:N, имели высокую проводимость с дырочной концентрацией $\sim10^{18}$ $см^{-3}$ [192; с.11912-11919]. Монокристалл ZnSe обладал слабой $\sim10^{-12}$ $Ом^{-1}см^{-1}$ электронной проводимостью, легирование As, Sb и Bi привело к дырочной проводимости *p*-типа и нелинейной ВАХ. Спектры ФЛ кристаллов ZnSe при 300 К содержали полосы при 2.68 и 1.98 эВ. Оранжевая полоса связана с рекомбинацией на ДАП, в состав, который входят отрицательные двухзарядные вакансии цинка $V_{Zn}^{//}$ (акцепторы) и положительные однозарядные вакансии селена $V_{Se}^{\bullet}$ (доноры). Для подавления интенсивности этой полосы необходимо уменьшить концентрацию $V_{Se}^{\bullet}$, путем легирования кристаллов ZnSe. Часть узлов анионной подрешетки занимают V_{Se}, а Se вытесненный в междоузлия (Se_i) является мелким акцептором. Одной из проблем в технологии поверхностно-барьерных диодов является создание структур с пробоем, обусловленным процессами в слое объемного заряда, а не поверхностным и краевыми эффектами [193; с.13-16]. Исследовано влияние лазерной ударной волны на спектры фото и термостимулированной проводимости, а также на фото и темновой токи монокристаллов ZnSe с различной концентрацией остаточных примесей [194; с.1303-1306]. Аномалии коэффициента Холла, значения подвижности носителей заряда и термоэдс в кристаллах n-ZnSe, легированных Cu, показали что, медь, внедряясь в подрешетку Zn, создает акцепторные центры, ответственные за два уровня вблизи валентной зоны:

двухзарядный акцепторный центр (Cu_{Zn}^{++}) с глубиной залегания 0.35 эВ выше потолка валентной зоны и однозарядный акцептор (Cu_{Zn}^{+}) на глубине 0.73 эВ. Выход Cu в междоузлия подрешетки Zn позволяет реализовать примесную e-h проводимость в кристаллах ZnSe [195; с.1734-1741]. Кристаллы ZnSe с $\rho=10^8$ Ом·см, обладают компенсированной электронной проводимостью с энергией активации доноров 0.66 эВ - междоузельных атомов Zn_i. Диффузия ZnSe переходными элементами Ti, V, Cr, Fe, Co, Ni приводит к образованию междоузельных донорных центров Zn_i^+ обеспечивающих электронную проводимость [196; с.783-786]. Концентрации электрически активных примесей в монокристаллах ZnSe, определенные по термостимулированной проводимости (стационарные и переходные инжекционные токи) составляли $N_t \approx 10^{15}$-10^{16} см$^{-3}$ [197; с.544-550]. Концентрация плазмы электронов проводимости n_e (найденная по форме линии КЛ) в кристаллах ZnSe:Bi изменялась от 10^{14} до 10^{18} см$^{-3}$ [198; с.776-778]. Отжиг в парах Zn кристаллов ZnSe:In привел к росту проводимости за счет экстракции V_{Zn} [127; с.920-926]. Отжиг в жидком Zn высокоомных монокристаллов ZnSe привел к значительному снижению удельного сопротивления. Светоизлучающие *p-n*-структуры на основе ZnSe:Zn в широком диапазоне напряжений (30-70 В) имели ЭЛ при 300 К с основной полосой в области 467 нм (краевое излучение) и более длинноволновой 590 нм (самоактивированная ЭЛ). Уменьшение величины напряжения приводит к перераспределению интенсивности длинноволновой и коротковолновой полос так, что при 30 В, в спектре доминирует полоса $\lambda_{мак}$~580 нм. При меньших напряжениях структуры практически нет люминесценции [199; с.408-411]. Возникновение радиационных дефектов в кристаллах полупроводников сопровождается изменением равновесной концентрации носителей тока вследствие захвата носителей дефектами или ионизации последних. Изменение зарядового состояния основных и компенсирующих дефектов в свою очередь приводит к существенной перестройке энергетического спектра примесей и радиационных дефектов. Эффективным способом изучения свойств таких

материалов и рельефа энергетических зон, обусловленного случайным потенциалом примесей и радиационных дефектов в них, является комплексное исследование электрических и фотоэлектрических эффектов. Исследована температурная зависимость коэффициента Холла, ЭП и Холловской подвижности носителей тока в кристаллах *n*-ZnSe, облученных электронами с энергией 1.3 МэВ дозами от $2.7\cdot10^{16}$ до $5.2\cdot10^{17}$ эл/см^2. Показано, что при начальной дозе D=$2.73\cdot10^{16}$ эл/см^2 в кристалле *n*-ZnSe:Zn характер температурной зависимости темновой проводимости практически не изменился, однако значения ЭП во всем интервале температур уменьшились. При дозе D=$5.19\cdot10^{17}$ эл/см^2 и выше появляется высокая чувствительность коэффициента Холла к свету в области низких температур. При этом уровень Ферми кристалла *n*-ZnSe:Zn «привязан» к разупрядоченной области и амплитуда потенциального рельефа не зависит от дозы электронного облучения. Однако это перекрытие области пространственного заряда приводит к образованию дрейфовых барьеров и к активационному уменьшению подвижности равновесных электронов с уменьшением температуры в области фононного рассеяния. Дрейфовые барьеры появляются уже при достаточно слабом перекрытии области пространственного заряда. Увеличение дозы более $1\cdot10^{17}$ эл/см^2 приводит к сильному перекрыванию, положительный заряд с объемной плотностью оказывается однородно распределенным по всему образцу, а в него вкраплены отрицательно заряженные разупрядоченные области, которые можно считать точечными. Потенциальный рельеф становится симметричным, охватывает весь объем образца, и реализуется модель крупномасштабных флуктуаций примесного потенциала [200; с.900-905]. При малых дозах гамма облучения КПД СД InGaN/AlGaN/GaN увеличивается, при этом растет интенсивность ЭЛ, за счет структурных упорядочения границ раздела [201; с.92-95]. Деградационные характеристики *p-i-n* СД BeZnSe/Zn(Be)CdSe исследовались двух режимах тока накачки: постоянным и импульсным, напряжение отсечки типичной ВАХ было в

диапазоне 2.2-3.0 В, дифференциальное сопротивление составляло 1.6-2.4 Ом с повышенной устойчивостью при 300 К [202; с.1396-1400]. Формирование ГС ZnSe-CdSe происходит на глубину 2-3 монослоя, а затем суммарный объем наноостровков перестает расти, такие ГС перспективны для создания СД и лазеров сине-зеленой области. В дальнейшим увеличение средних размеров нанокластеров происходит за счет поглощения меньших кластеров большими при сохранении их суммарного объема постоянным. Отмечена предпочтительная локализация подобных образований вблизи структурных неоднородностей. Атомно-силовая микроскопия показала, что формирование нанокластеров на поверхности ZnSe сопровождается коррозией всей поверхности [203; с.1874-1881]. ВАХ показали, что *p-n*- переход находится в области ZnSe, т.е. сформирована *p*-ZnO *p*-ZnSe-*n*-ZnSe структура. Поверхностный слой ZnO играет роль инжектирующего контакта к слою *p*-ZnSe, а также служит «окном» для вывода излучения [149; с.641-646]. ВАХ в режими рентгенопроводимости имела нелинейную форму, который при изменении температуры от 295÷85 К падает, а для ФП сверхлинейный характер где при 295÷85 К увеличивается [158; с.594-599, 159; с.25-30]. В широкозонных полупроводниках $A^{II}B^{VI}$ большая вероятность излучательно рекомбинации из-за образования центров быстрой безизлучательной рекомбинации на границе двух фаз. Эффективность ГП сильно снижалась из-за преобладания экстракции основных носителей из люминесценции над инжекцией в него неосновных носителей. Возможно, удается найти выход из этого положения путем плавного изменения твердого раствора полупроводника n-типа с полупроводником p-типа и получения, таким образом, плавного *p-n* ГП без фазовой границы с безизлучательными центрами. Для этого необходимо, чтобы оба полупроводниковых соединения давали широкий ряд твердых растворов [164; с.129-155]. Монокристаллические пластины *n*–ZnSe с концентрацией нескомпенсированного донора $N_d \approx 10^{17}$ $см^{-3}$ при 300 К, имели омические контакты на противоположной стороне путем вплавления In при 623 К.

Реальные значения напряжения пробоя диодов ZnSe-Ni составили 18÷20 В. Показано, что уменьшение обратного тока ВАХ связано с образованием высокоомного слоя ZnO при обработке в H_2O_2, с удельным сопротивлением в пределах 10^8-10^{10} Ом·см при 300 К. Полученный слой играет роль пассивирующего покрытия, которое приводит к уменьшению скорости поверхностной рекомбинации, а в конечном итоге к уменьшению токов утечки и суммарного обратного тока. Напряжение пробоя такой структуры составило $U_B \approx 31$ В, она имела предпробойную ЭЛ в виде множества светящихся точек, хаотически расположенных по всей площади выпрямляющего контакта [204; с.23-27]. Для расширения диапазона электрических, фотоэлектрических свойств полупроводниковых приборов, создаются ГС на основе твердых растворов соединений II-VI с большим содержанием ZnSe. Показано, что максимальное согласование постоянных решеток пленка-подложка имеет первостепенное значение для структурного совершенства ГП GaAs-$(Ge_2)_{1-x}(ZnSe)_x$, Ge-$(Ge_2)_{1-x}(ZnSe)_x$, GaP-$(Ge_2)_{1-x}(ZnSe)_x$, Si-$(Ge_2)_{1-x}(ZnSe)_x$ зависит от условий изготовления [205; с.12-16, 206; с.86-88]. Изучено формирование ГП ZnSe/(Te/)GaAs(100) [207; с.77-85]. ZnSe *n*-тип имел структуру сфалерита с $\rho = 10^7 \cdot 10^{10}$ Ом·см, с обеих сторон в центре широких граней наносились токопроводящие контакты из In, Ag или Cu_2Se, который является полупроводником *p*-типа, образующим ГП. Наблюдали влияние электрического поля на пластическую деформацию ГП Ag-ZnSe-In, In-ZnSe-In, Ag-ZnSe-Ag и Cu_2Se-ZnSe-In. Однако ЭЛ в них не было [208; с.555-557]. Энергетические и спектральные характеристики квантового выхода ГС *p*-$Cu_{1.8}S$/*n*-ZnSe, при облучении ускоренными электронами имели значения энергии внутренней ионизации $\varepsilon = 6.4$ эВ для ZnSe [209; с.305-308]. Относительно высокие значения квантового выхода, а также напряжения холостого хода и тока короткого замыкания позволяют заключить, что в ГП ZnSe-ZnTe на границе раздела происходит эффективное разделение генерируемых светом *e*-*h* пар. ВАХ ГП ZnSe-ZnTe описывается туннельным механизмом, слабой ФЧ, за счет наличия большого количества

поверхностных состояний на границе раздела, обусловленных сильным отличием (~7%) постоянных решеток этих материалов [210; с.180-182]. Электрофизические свойства и релаксационная спектроскопия ГУ говорят о разрыве энергетических зон в ГП CdZnSe/ZnSe выращенных на GaAs (001) [211; с.188-193]. По методу радикало-лучевой генерирующей эпитаксии получено ГС *n*-ZnO/*p*-GaN:Mg, которое имеет кристаллитов ZnO размером ~18 нм и нелинейную ВАХ, где по спектру ЭЛ при 3.22 эВ (~386 нм) инжекция электронов обусловлена из слоя *p*-GaN:Mg в *n*-ZnO [212; с.1285-1289]. ГП *n*-CdSe-*p*-ZnTe имеют близкие периоды решетки (0.6089 и 0.6084 нм для ZnTe и CdSe), ВАХ была снята при различных температурах, напряжение отсечки менялось от 1.4 В при 345 К до 7 В при 167 К [213; с.1552-1554]. Для разработки высокоэффективных солнечных фотоэлементов на основе примесного фотовольтаического эффекта выбраны легирующие компоненты для широкозонных полупроводников *β*-SiC, AlP, AlAs, GaP, CdS, ZnSe, ZnTe. Для получения *p*–типа ZnSe и CdS и *n*–типа ZnTe предлагается изготовление ГС *n*ZnSe-*p*ZnTe и *n*CdS-*p*ZnTe солнечных элементов легированных компонентами Ge, Si, GaSb, GaAs и InAs, Cd [214; с.84-87]. Межзеренные границы влияют на электронные свойства поликристалла полупроводника, во–первых, создаваемые ими потенциальные барьеры существенно уменьшают подвижность основных носителей заряда, что приводит увеличению эффективного удельного сопротивления. Это нежелательно для многих практических применений не только из-за повышенных удельных сопротивлений, но и из-за трудностей получения образцов с воспроизводимым удельным сопротивлением. Во–вторых, межзеренные границы - это оборванные связи, которые могут являться ловушками носителей, притягивать к себе примеси или собственные дефекты [215; с.305-309]. На ВАХ ГС In_2O_3-ZnSe-In с субмикронным слоем ZnSe видно, что удельное сопротивление зависит от направления тока. Наблюдаемое «насыщение» ВАХ при напряжении смещения порядка 0.4 В говорит о квазиразогреве носителей. Дальнейший рост смещения в ВАХ

сдвигает приоритет в сторону возрастания граничной концентрации за счет понижения барьера термоэлектронной эмиссии полем электродных зазоров, что соответствует участку резкого роста тока [216; с.935-941]. Исследованы вольтамперные и спектральные характеристики фототока в ненапряженной структуре GaAs/ZnSe/КТ-Ge/ZnSe/Al с туннельно-прозрачными слоями ZnSe и Ge-квантовыми точками [217; с.1100-1105]. Предварительно обработанные и имплантированные акцепторными примесями кристаллы ZnSe и ZnS были защищены пленками с напыленными золотом или серебром для получения p-n-перехода [218; с.198-203]. Облучение γ-квантами Co^{60} не оказывает влияния на фотопреобразование в тонкопленочных гетерофотоэлеменах $ZnO/CdS/Cu(In,Ga)Se_2$ в естественном и линейном излучении вплоть до потоков $Ф \sim 1.1 \cdot 10^{18}$ квант/$см^2$, что свидетельствует о высокой радиационной стойкости фотоэлектрических параметров и демонстрирует возможности их использования в условиях жесткого проникающего излучения [219; с.1455-1458]. Кристаллы ZnSe с величиной $\rho > 10^{11}$ Ом·см применяются в качестве оптических элементов ИК-лазерной технике [155; с.90-99], а с $\rho < 10$ Ом·см в качестве люминофоров и подложек для получения n-p-переходов, фото- или светодиодов [220; с.1-6, 221; с.373-374, 222; с. 194-196]. Из-за отсутствия чувствительности к влаге, преобразование излучения в видимой области от ослабленных рентгеновских лучей (диапазон энергии от 10÷500 кЭв), а затем в электрический ток и адаптированный к спектральной чувствительности традиционных фотодиодов ZnSe(Te) с толщиной 0.2-1.0 мм, используется в качестве сцинтиллятора в низко-энергетическом детекторе [223; с.31-34, 224; с.255-291, 225; с.1-5].

§ 1.3 Анализ литературных данных, постановка цели и задач исследования

РСА показал что, наностержни ZnO с гексагональной структурой и ориентациями 100, 002, 101, 102, 110, 103, 112, 201 имели экситонное свечение в виде узкой полосы $\lambda_{мак}$=390 нм, ФЛ около $\lambda_{мак}$~410 и 590 нм, а также рекомбинационное излучение электроно-дырочных пар в 450÷550 нм. Множественным выделениям ZnO в объеме ZnSe приписывалась характерная группа узких полос поглощения при 7.1, 6.8, 6.5, 6.2, 5.8 мкм в спектрах ИК - пропускания. Также показано, что кристаллы ZnTe, ZnSe, $ZnSe_{1-x}Te_x$, $Zn_{1-x}Co_xSe$ имели двойники с тетрагональным искажением кристаллической решетки. Легирование примесями Ni, N, As, Li, Na, K, Cd, Mg, Be, S, Te, Ga, Cl, Sb, Cu, и Bi высокоомных кристаллов ZnSe привело к увеличению теплосопротивления, формированию ГУ при 2.1 эВ с p-тип проводимостью. Изучены спектры ОП кристаллов ZnSe:Cr, Fe и Cu. ТО в парах Zn кристаллов ZnSe до и после легирования Sn, Pb, Zn, Mg, Au, Ga, In, Se, O и Te, которое привело к значительному снижению удельного сопротивления, формированию нелинейных ВАХ типа варисторов с светоизлучающей *p-n* – структурой в широком диапазоне напряжений (30÷70 В), ФЛ с энергией перехода ~1.985 эВ и РЛ при $\lambda_{мак}$=630-640 нм, с концентрацией свободных электронов $n>10^{18}$ см$^{-3}$ со сложными центрами излучательной рекомбинации $V_{Zn}^{2-}Te_{Se}(Zn_I^+)_n$, с $\lambda_{мак}$=595 нм. Светоизлучающие свойства кристаллов BeZnSe/Zn(Be)CdSe, ZnTe<Mn>, $ZnSe_x(Te_{1-x})$,(O),Cu(O),(Al),Ni, ZnS·Cu, ГС ZnSe-CdSe, ZnO-ZnSe, ZnSe/BeTe, ZnO/GaN, ZnO/AlGaN, ZnO/SiC, n-:In/p-GaN:Mg/GaN/Al_2O_3 и ГП $Zn_xCd_{1-x}Te$, *p*-ZnTe-*n*-CdS_xSe_{1-x} и *p*-ZnTe-*n*-CdS имеют широкий максимум при 2.1 эВ, что свидетельствует о двухсторонней инжекции носителей тока, где реализуется барьерная предпробойная желтая ЭЛ. Выходные характеристики халькогенидных кристаллов (табл. 1) [106; с.51-58], схема излучательного перехода в кристалле ZnSe(O,Te):Zn (рис. 1) [174; с.106-121], элемент структуры сфалерита с тетраэдрическим

окружением катионного узла (рис. 2) [141; с.25-33], и схемы ГП в ZnSe/ZnO (рис. 3) [97; с.1-8] показаны ниже.

Таблица.1.1

Основные выходные характеристики кристаллов ZnSe(O,Te) [106; с.51-58]

Параметры	ZnSe(O)	ZnSe(Te)
Плотность, г/см^3	5.42	5.42
Эффективный атомный номер	33	33
Полоса люминесценции, нм	590-605	630-640
Послесвечение: после 5 мс, %, после 20 мс, %	<0.01; ≤0.005	<0.2; <0.05
Показатель поглощения, см$^{-1}$	0.1-0.15	0.1-0.2
Световой выход с ФД относительно CsI(Tl) толщ.2мм, %	90-110	100-120
Время высвечивания, мкс	1-2	30-50
Коэффициент спектрального согласования с ФД	0.9	0.92

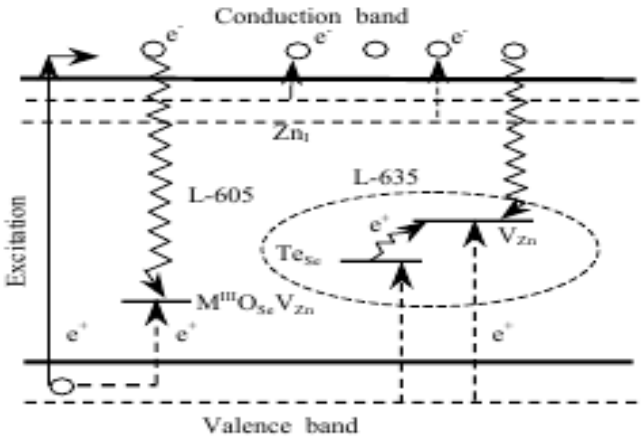


Рис. 1.1. Схема излучательных и неизлучательных переходов в ZnSe (ИВП) [174; с.106-121]

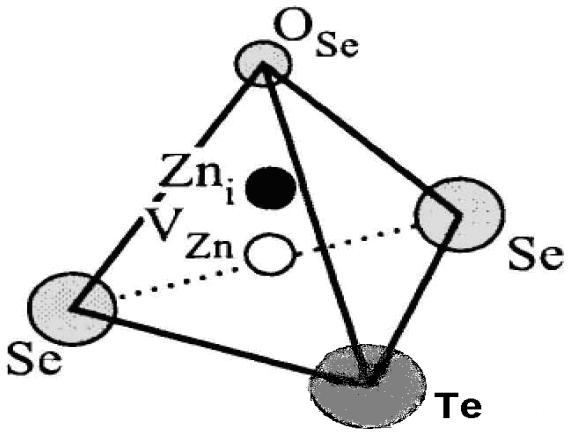


Рис. 1.2. Элемент структуры решетки сфалерита в тетраэдрическом окружении катионного узла [141; с.25-33]

Из табл. 1 видно, что халькогенидные кристаллы ZnSe(O) и имеют высокий абсолютный световыход $6.3 \div 7.6 \cdot 10^4$ фотон/МэВ за счет 3-комплексов Te_{Se}-$V_{Zn}Zn_i$ $\lambda_{мак}$=630-640 нм в ZnSe(Te) и $V_{Zn}Zn_iO_{Se}$ $\lambda_{мак}$=600-605 нм в ZnSe(O). Также на рис. 1.1 приведена схема излучательной рекомбинации путем захвата неравновесного электрона центром [$V_{Zn}Te_{Se}Zn_i$] в кристаллах ZnSe(Te). Оранжевая люминесценция ZnSe не только усиливается при избытке Zn, но и сохраняется до 300-400 К. Причиной этого

является кислород, замещающий селен, стабилизирующий смещение Zn из узла в свою сторону O_{Se} (V_{Zn} и Zn_i) (рис. 1.2), такой центр может захватить заряд.

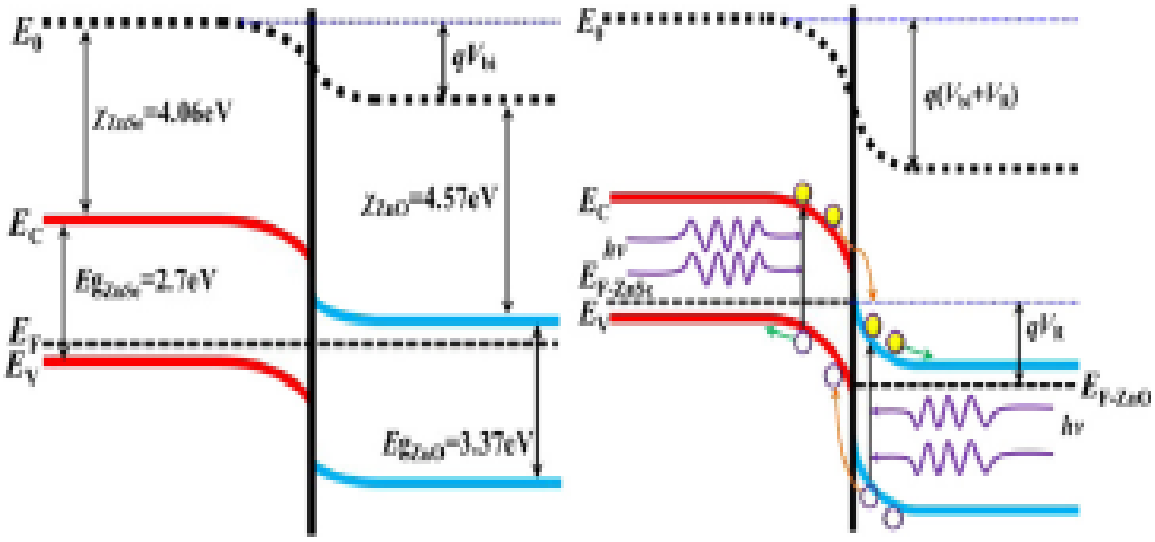


Рис. 1.3. Схема ГП ZnSe/ZnO [97; с.1-8]

На рис. 1.3. (a) и (b) показаны диаграммы энергетических зон p-n ГП диода при прямом и обратном смещениях. Высокопроводящий нанопровод *p*-ZnSe(Sb)/ZnO имел *p*-*n*-переход с выпрямляющими свойствами, где запирающее напряжение составляло U=±40 В, высокую чувствительность к освещению видимым светом, ФЛ при $\lambda_{мак}$=624 нм (1.99 эВ) - связанную с глубоким уровнем, высокую ЭП [97; с.1-8]. Видно, что электрическое поле нанопровода направляется от ZnO до ZnSe. Нанопровод формировался на интерфейсе, где обедненная область служила для отделения генерированных электронов.

Обзор литературных работ показал, что γ-облучения ^{60}Co в монокристаллах ZnSe изменяет ширину E_g [178; с.757-758], а после облучения нейтронами и гамма квантами нарушается стехиометрическое отношение до 40-50% Se и 50-60% Zn из-за улетучивания селена вследствие радиолиза приповерхностного слоя ZnSe [59; с. 375-381]. Электронное облучение ZnSe привело к образованию пар Френкеля V_{Zn}^{-} и Zn_i^{+} [20; с.7779-

7788]. Но не выяснено влияние разных видов ионизирующих излучений на механические, структурные и оптические свойства в монокристаллах ZnSe(0.2-0.5%Te), ZnSe(0.2-0.5%Te):O,Zn и НГС, НГП на основе ZnSe/ZnO, не рассчитаны концентрации фото-электронов, не сняты температурные зависимости ЭП, не изучена связь между ориентацией, формой и размерами НЧ ZnO и ориентацией матричной решетки ZnSe. Осталась нерешенной задача создания прямозонной ненапряженной наногетеропары для получения светоизлучающей структуры на основе ZnSe(Te)/ZnO:O,Zn при 300 К и низком приложенном напряжении.

Настоящая диссертационная работа посвящена исследованию механизма образования и формы НЧ ZnO на кристаллах ZnSe до и после легирования примесью Te, ТО в окислительной среде и в парах Zn, облучений различными типами ионизирующих излучений, также структурных, механических, фото - ВАХ, электро-оптических свойств полученных светоизлучающих НС.

II. ОБЪЕКТЫ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

§2.1. Объекты исследования

Одним из наиболее распространенных способов получения кристаллов бинарных и многокомпонентных систем соединений $A^{II}B^{VI}$ является метод выращивания кристаллов из расплава под давлением инертного газа-метод Бриджмена-Стокбаргера, позволяющий получать кристаллы диаметром до 100 мм, весом около 10 кг за сравнительно короткое (несколько суток) время [179; с.100-150]. Этот процесс обусловлен высоким (до 10^7 Па) давлением компонентов соединений, диссоциирующих в жидкой фазе, что позволяет снизить массоперенос исходного вещества из зоны кристаллизации в холодную зону. В процессе выращивания кристаллов температуру повышают до значения, превышающего на 323÷373 К температуру плавления соединений, после чего тигель с исходной шихтой перемещают со скоростью 2.5÷25 мм/ч через эту зону. После прохождения через область максимальной температуры в зоне температурного градиента 30÷100 град/см расплав кристаллизуется. Однако метод имеет следующие недостатки. Применение данного метода для некоторых соединений A^2B^6 практически не позволяет получать монокристаллические структуры с высокой степенью совершенства, что в случае ZnSe(Te) обусловлено следующим. Системы ZnSe-ZnTe при T<1563 К образует непрерывный ряд твёрдых растворов, имеющих кубическую решетку типа сфалерита. В данном температурном диапазоне РСА не было обнаружено никаких дополнительных фаз. Исследования кристаллов $ZnSe_{1-x}Te_x$, где x=0.002÷0.02, методом дифференциального термического и РСА показали, что в области температур 1673 К при нагревании 1643±283 К и при охлаждении образцов наблюдается полиморфное превращение структуры, соответствующее фазовому переходу вюрцит-сфалерит, ранее наблюдавшееся для нелегированных кристаллов

ZnSe. На поверхности выращенных кристаллов ZnSe(Te), макроскопически обнаруживаются двойники с шириной полос до нескольких миллиметров, а также наблюдается угловая разориентация кристаллографических плоскостей (блоки) от несколько минут до двух градусов, причем в зависимости от скорости охлаждения (6÷30 град/мин) монокристаллических образец может превращаться либо в крупнокристаллический блочный слиток, либо в монокристалле изменяется распределение двойников. При малой скорости охлаждения полиморфные превращения в ZnSe(Te) протекают по диффузионному механизму, а при увеличенной-по мартенситному. Кроме того при легировании кристаллов соединений A^2B^6 примесью с коэффициентом вхождения К<<1 (у Te в ZnSe К~0.1) наблюдается неоднородное распределение примеси по объему выращенной були. При свойственных данному методу высоких температурах и агрессивности среды выращивания единственным относительно устойчивым материалом тигля к указанным воздействиям является графит, к чистоте которого, как и к примесному составу и стехиометрии исходного сырья, предъявляются специальные требования, особенно касающиеся наличия О содержащих компонентов. Если концентрацию прочих примесей можно довести до приемлемого уровня на стадии подготовки компонентов и синтеза шихты, то удаление из сырья О, наличие которого в концентрации порядка пятой части от концентрации Te, подавляет генерацию дополнительных вакансий в подрешетке Zn. *Следовательно, это частично препятствует образованию комплексов типа* $V_{Zn}+Te_{Se}$ *, ответственных за основную полосу люминесценции кристаллов, что является особенной проблемой.* Кроме того, наличие оксидных пленок на поверхности зерен исходной смеси ZnSe-ZnTe препятствует образованию гомогенных твёрдых растворов, используемых как исходный материал для выращивания ППС. Взаимодействие реагентов в системе ZnSe-O_2 может приводить к образованию широкого ряда соединений ($ZnSeO_3$, $ZnSeO_4$, SeO_2, ZnO) однако реально при T>800 К основным устойчивым конечным продуктом в широком интервале температур будет

ZnO, т.е. реакция идет по типу ZnSe→ZnO и следовательно, количество вещества (m_0), находящегося в твёрдой фазе, до и после реакции должно оставаться постоянным: $т_0$=const, $т_0=т_0/M_{ZnSe}=т_{ZnSe}/M_{ZnSe}+т_{ZnO}/M_{ZnO}$=const, где $т_0$-массы исходного образца ZnSe; $т_{ZnSe}$,$т_{ZnO}$-массы ZnSe и ZnO, полученные в результате процесса окисления через заданное время; M_{ZnSe} и M_{ZnO}-молярные массы ZnSe и ZnO.

Удовлетворительное согласие экспериментальных и расчетных данных служит подтверждением того, что в реальных условиях, вблизи температуры 900 К, основным устойчивым продуктом реакции окисления ZnSe является ZnO, физико-химическое состояние которого в ZnSe можно определить по типу зависимости толщины x пленки от времени τ взаимодействия в системе ZnSe-O_2. Полученная в [179; с.160-250] экспериментально (по измерениям C_{ZnO}) линейная зависимость x(t) подтверждает предположение о том, что при 990 К скорость окисления ZnSe определяется кинетикой протекания реакции на границе фаз. Отклонение от линейности при времени t>30 минут связано, вероятно, с возросшим диффузионным сопротивлением слоя ZnO для O и SeO_2, а также замедлением реакции, так как концентрация образовавшегося через полчаса ZnO - 0.8, а через 1.5 часа - 0.92 % (масс.). При ТО в атмосфере аргоне, не взаимодействующей с оксидной пленкой, ее разрушение происходит за счет термического испарения, эти процессы стационарны, а их скорости малы.

Термическая обработка кристаллов

Важным этапом технологического процесса получения ППС типа ZnSe(Te), на котором происходит окончательное формирование центров люминесценции в полосе λ-640 нм и подавление возможных каналов безизлучательной рекомбинации и уровней, обусловливающих послесвечение сцинтилляторов, является послеростовая ТО кристаллов. Формирование дефектов решетки осуществлялось путем отжига образцов

стехиометрического состава в парах Zn, а также внесением изовалентного активатора Te (вводим обозначения ZnSe:Zn и ZnSe(Te) соответственно). Показано, что введение в кристаллы соединений $A^{II}B^{VI}$ изовалентных примесей (ИВП) и варьирование соотношения собственных компонентов решетки путем выбора типа или режима ТО исходного материала может быть решающим фактором в формировании ансамбля собственных точечных дефектов и определять люминесцентные свойства ППС. При этом базовым структурным дефектом являются вакансии в катионной подрешетке кристалла. Сцинтилляционные кристаллы ZnSe были выращены методом Бриджмена в НИИ Монокристаллов (Харьков, Украина). Для создания дополнительных V_{Zn}, образцы были легированы путем диффузии примеси Te до ~0.5 вес.%, затем O, чтобы создать дополнительные катионные междоузлия (I_A-Zn_i) и вакансии в анионной подрешетке (V_B-V_{Se}), и наконец, ТО в парах Zn, чтобы получить проводимость *p*-типа и уменьшить безизлучательную поверхностную рекомбинацию. Полированные пластинки имели толщину от 1 до 5 мм и площадь 1-2 $см^2$.

Таблица. 2.1

Характеристики химических элементов Zn, O, Se, Te [179; с.137-138]

Элемент	Zn	O	Se	Te
Атомный номер	30	8	34	52
Атомный вес	65.39	15.99	78.96	127.60
Заряд иона	+2	-2	-2	-2
Ионный радиус A^0	0.60	1.21	1.84	2.07
Электр. структура иона	$3d^{10}$	$2s^22p^6$	$4s^24p^6$	$5s^25p^6$
Эл. струк. нейтр. атома	$3d^{10}4s^2$	$2s^22p^4$	$4s^24p^4$	$5s^25p^4$

Из табл. 2.1 видно, что оносительно Zn, O, Se элемент Te имеет самые высокие значения атомного номера, атомного веса и ионного радиуса.

Таблица. 2.2

Характеристики ZnSe и ZnO [179; с.140-142]

Наименование параметра	ZnSe		ZnO	
ρ-Ом·см/E_g при 300 К, эВ	10^{12}/2.7		10^{10}-10^{2}/3.37	
Подвижность носителей заряда, 300 К, см^2/(В·сек)	*n* тип	*p* – тип	*n* – тип	*p* – тип
	260	15	200	-
Кристаллическая структура	Кубический сфалерит		Гексагональный вюрцит	
Класс симметрии / Ориентация	43 m/(111), (100)		6mm/(100,002,101,102,110)	
Параметр решетки, $\mathring{A}$	a=5.668; c=a		a=3.24; c=5.2	
Плотность, г/см³	5.3		5.7	
Температура плавления, ^{0}C	1520+/-15		1985	
Микротвердость ГПа	1.2		2.8	

Химические соединения группы A^2B^6 – ZnSe и ZnO имеют запрещенные зоны 2.7 эВ и 3.37 эВ и высокие удельные сопротивления при 300 К . Также из табл.2.2 видно, что *p*-тип проводимость в ZnO ещё не получена, а ZnSe имеет и *n* и *p*-тип проводимости. Показано, что ZnSe имеет структуру кубического сфалерита, а ZnO структуру гексагонального вюрцита. Как видно из табл. 2.2, ZnO имеет более высокое значение плотности, микротвердости и температуры плавления, чем ZnSe.

§2.2. Методы измерения механических, электрических и оптических свойств (см. приложение 1)

§2.3. Выбор видов излучений для разрушение, разпыление и роста наночастиц (см. приложение 2)

Поскольку в задачи диссертации входили исследования свойств поверхности ZnSe и интерфейсов (или наногетеропереходов), то необходимо

было использовать комплект поверхностно-чувствительные методов, приведенных ниже.

1. Рентгено-флуоресцентный анализ элементного состава от K (ошибки 0.1%);
2. Рентгено-дифракционный анализ структуры и фазового состава (ошибки 1%);
3. Микротвердость в приповерхностном слое 50 мкм (ошибки 1%);
4. Инфракрасная и электронная микроскопия с разрешением 10 и 1 мкм;
5. Локальный элементный состав в масштабе 2 мкм - РФА от Be (ошибки 0.2%);
6. Фото-ВАХ и фотосопротивление (ошибки 0.3 %);
7. Спектры поглощения в области 190-1100 нм (ошибки 1 %);
8. Спектры пропускания и отражения 240-830 нм (ошибки 10 %);
9. Электролюминесценция и ее вольт-яркостная зависимость (ошибки 10 %);
10. Температурная зависимость электропроводимости (ошибки 10 %);
11. Для радиационно индуцированного окисления или восстановления поверхности использовали γ-облучение ^{60}Co (~1.25 МэВ) и реактора (до 7 МэВ), смешанное облучение фильтрованными потоками тепловых нейтронов до $3.3 \cdot 10^{17}$ см$^{-2}$ с потоками γ-квантов (дозами до $5 \cdot 10^{8}$ Р) в ионизованном воздухе, 18 МэВ протонами до 10^{15} см$^{-2}$ в вакууме.

III. ВЛИЯНИЕ ОБРАБОТКИ В ПАРАХ Zn И ОБЛУЧЕНИЙ НА СТРУКТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КРИСТАЛЛОВ ZnSe:O, ZnSe(0.2%Te):O, ZnSe(0.2 и 0.5%Te)

§3.1. Кристаллическая структура и фазовый состав

В Таблице 3.1 приведены данные РФА с помощью изотопного источника и Si(Li) детектора.

Таблица 3.1

Элементный состав монокристаллов ZnSe [59; с.375-381]

ZnSe:O и ZnSe:O,Zn			
Масса, г	Конц. Zn, масс %	Конц. Se, масс %	Отн. Se/Zn
0.3586 - 0.3612	33.71 - 33.86	28.48 - 28.68	0.845 - 0.847
γ- обл	53 - 55.3	47 - 44.7	0.887 - 0.808
ZnSe(0.2%Te):O и ZnSe(0.2%Te):O,Zn			
0.3373 - 0.3426	33.73 - 33.32	28.76 - 28.49	0.853 - 0.855
γ- обл	54.62	46.08	0.843
ZnSe(0.2%Te) и ZnSe(0.2%Te):Zn			
0.3544 - 0.3512	34.78 - 35.89	29.19 - 30.75	0.849 - 0.857
ZnSe(0.5%Te) и ZnSe(0.5%Te):Zn			
0.3474 - 0.3543	33.65 - 35.11	28.71 - 30.08	0.853 - 0.857

Из табл. 3.1 видно, что все исходные образцы в приповерхностном слое были нестехиометричны и содержали 1 массовый % избытка Zn [240; с.9, 246; с.106-109]. Супер-стехиометрия Zn, обусловленная летучестью Se, увеличивается после легирования Te и ТО в О среде и в парах Zn, за счет различия сил связи Zn-Te, Zn-Se и Zn-O, энергии активации диффузии Zn в междоузлия и энергии образования V_{Se}.

На рис. 3.1. представлены результаты рентгенографического фазового анализа (РГФА) кристаллов ZnSe:O до и после ТО в парах Zn, облучения

различными видами ионизирующих излучений [235; с.429-436]. Кристаллы ZnSe:O были вырезаны параллельно плотноупакованной плоскости (111), соответственно на рентгенограмме виден наиболее интенсивный базисный рефлекс (311). Видно, что в необработанном кубическом кристалле ZnSe обнаруживается низкосимметричная примесная фаза ZnO (рефлекс 103) и очень монотонный фон. Это говорит о том, что матричная решетка ZnSe релаксировала и уже не напряжена. Соотношение интенсивностей I(103)/I(311)~0.0091. Отсюда следует, исходный кристалл ZnSe:O по-видимому представляет собой структуру в приповерхностном слое которой образовались НК ZnO. После ТО в парах Zn матричный рефлекс (311) заметно уширился и расщепление по α_1-α_2 ослабилось, а содержание примесной фазы ZnO, оцененное по отношению интенсивностей I(103)/I(311)~0.0086, несколько уменьшилось. Наблюдаемое уширение рефлекса (311) матричной решетки можно приписать упругим напряжениям при диффузионном допировании атомами Zn, занимающими междоузельные положения. Как указно выше по РФА, что все исследуемые образцы были нестехиометричны: 49 масс.Se% к Zn масс.51%, что означает $3.75\cdot10^{21}$ $см^{-3}$ атома Se к атому Zn $4.68\cdot10^{21}$ $см^{-3}$. При этом, избыток атомов Zn_i (или число V_{Se}), находился ~$0.9\cdot10^{21}$ $см^{-3}$ [59; с.375-381]. Наличие энергетического уровня в E_g, связанного с Zn_i, подтверждается оптическими и электрическими измерениями. В результате ^{60}Co γ-облучения ТО в Zn образца ZnSe/ZnO:O заметно уменьшилась ширина рефлекса (311) матричной решетки по сравнению с рис. 3.1, что свидетельствует о частичном снятии напряжений, и значительно увеличилась интенсивность рефлекса (103) примесной фазы ZnO, соответственно отношение интенсивностей I(103)/I(311)~0.0227.

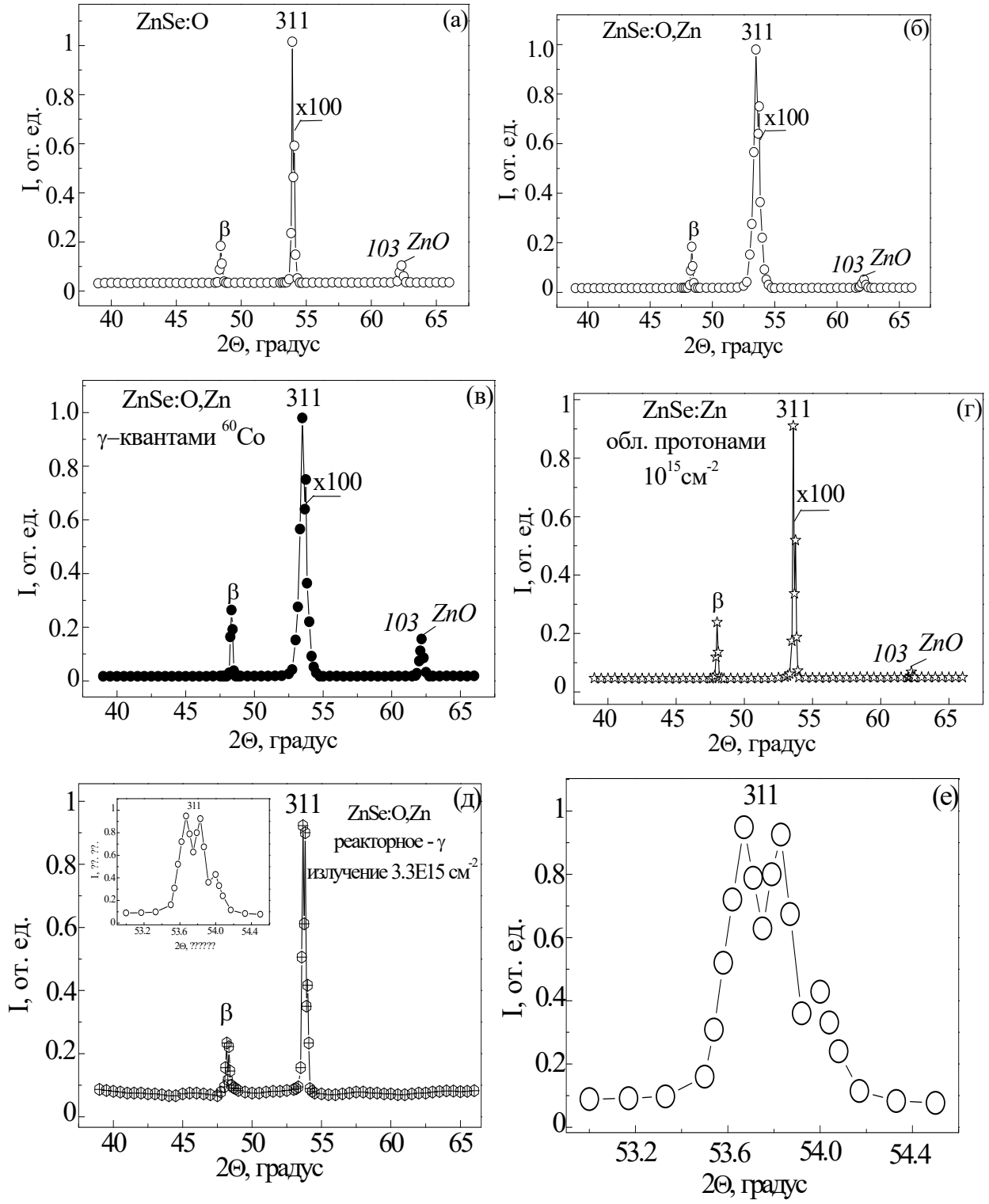


Рис. 3.1. Рентгенографический фазовый анализ ZnSe:O до (а) и после (б) термообработки в парах Zn, облучения (в) *γ*-квантами ^{60}Co, (г) протонами, (д) реакторного *γ*-облучения, а также (е) образование двойникования в ZnSe:O,Zn. Реальная интенсивность (311) в 100 раз больше [235 с. 429-436, 238 с. 25].

Размеры включений кристаллической фазы ZnO, определенные по формуле Селякова – Шеррера, составили ~27 нм [235; с.429-436, 236; с.71-80, 238; с.136]. В [81; с.289-300] размер пленки ZnO, тоже оцененной с помощью

формулы Шеррера, составлял 20-40 нм, а в [212; с.1285-1289] 18 нм. В работах [98; с.2151-2156, 99; с.1905-1908] методом дифракции тепловых нейтронов было исследована структура полупроводников $Zn_{1-x}Cr_xSe$ (x=0.0029), $Zn_{1-x}Ni_xSe$ (x=0.0025), $Zn_{1-x}Mn_xSe$ (x=0.05) и $Zn_{1-x}Ni_xO$ (x=0.0004). Обнаружены области диффузного рассеяния, сосредоточенные в окрестности сильных брэгговских отражений, обусловленные смещениями атомов решетки, индуцированными примесями за счет статического эффекта Яна-Теллера тетрагонального типа. В нашем случае длительного высокоэнергетического γ-облучения в тепловой колонне атомного реактора в кристаллической решетке ZnSe накапливаются упругие напряжения за счет образования смещенных атомов Zn_i, занимающих междоузельные положения (рис. 3.1). В работе [59; с.375-381] было показано, что при этом происходит радиолиз приповерхностного слоя, приводящий к уменьшению отношения Zn/Se до стехиометричного. Из сравнения рис. 3.1 необлученных и облученных ТО образцов ZnSe-ZnO видно, что рефлекс (103) примесной фазы ZnO, присутствовавшей в нестехиометричном приповерхностном слое необлученного образца, после реакторного γ-облучения и протонами в вакууме практически исчез. При облучении 18 МэВ протонами в вакууме происходит упругое выбивание атомов из узлов решетки с образованием пар Френкеля в объеме, ограниченном глубиной проникновения протонов в кристаллическую решетку; генерация радиоизотопов в результате реакции протонов с ядрами Zn и Se; процесс десорбции O и Se с поверхности ZnSe, в результате значительно уменьшается содержание НК ZnO. При реакторном гамма облучении образуются электрон-позитронные пары; комптоновские электроны; при меньших энергиях гамма-кванты, в результате неупругих смещений образуются пары Френкеля, растут концентрации точечных дефектов, глубоких уровней и его ассоциатов, упорядочиваются радиационные дефекты и идет перезарядка дефектов, также от возбужденных ядер осколков деления урана и O с высокой энергией до 7 МэВ, при этом O в нанофазе ZnO резонансно возбуждается с разрывом связи Zn-O, что приводит

к распылению нанофазы ZnO и радиационно индуцированное образование двойниковой структуры в матричной решетке ZnSe, вызванное долговременной релаксацией (наблюдаемое на вставке триплетное расщепление основного рефлекса (311). Об этом также свидетельствует неравномерный уровень фона рентгеновского рассеяния. В работе [100; с.656-659] показано, что кристаллы ZnSe полученные методом Бриджмена-Стокбаргера содержали примесь Te от 0.5 до 3 масс.%, определенную рентгенофлуоресцентным методом Изовалентная примесь Te оказывает положительное влияние на структурное совершенство кристаллов ZnSe. В кристалле $ZnSe_{1-x}Te_x$ при $C_{Te}<0.3$ масс. % обнаружены двойники и дефекты упаковки, $C_{Te}\geq 0.6$ масс. % приводит к тетрагональному искажению кристаллической решетки. В нашем случае такое изменение наблюдалось после реакторного γ-облучения, только в чистом монокристалле ZnSe-ZnO:O,Zn. Таким образом, в отличие от γ-облучения ^{60}Co, вызывающего рост окисной кристаллической фазы ZnO за счет запасенной энергии упругих напряжений решетки, при реакторном γ-облучении поверхностный слой кристалла стал более стехиометричным после распыления НК ZnO, а поглощенная энергия потратилась на двойникование матричной решетки. Облучение в вакууме умеренной дозой протонов высокой энергии (18 МэВ) привело к уменьшению практически до исходного значения ширины рефлекса (311) матричной решетки, как в необработанном необлученном монокристалле. При этом содержание примесной фазы ZnO также уменьшилось на ~34% то есть I(103)/I(311)~0.0057.

Далее были изучены РГФА необлученного кристалла ZnSe(0.2%Te)/ZnO:O с ориентацией (220), который имел низкий и ровный уровень фона неупругого рассеяния; узкие рефлексы свидетельствуют о высокой стехиометрии приповерхностного слоя (рис 3.2). В образцах наблюдаются только следы примесной фазы ZnO. При ^{60}Co γ-облучении $5\cdot10^6$ Гр структурное состояние образцов сохраняется (стабильно), и содержание примесной фазы не меняется. Видимо облучения до этой дозы не достаточно

для изменения их мезоструктуры. ТО в парах Zn привела к формированию широкой диффузной полосы рассеяния при малых углах $2\theta \sim 27.2^0$ вблизи самого дефектного кристаллографического направления [111].

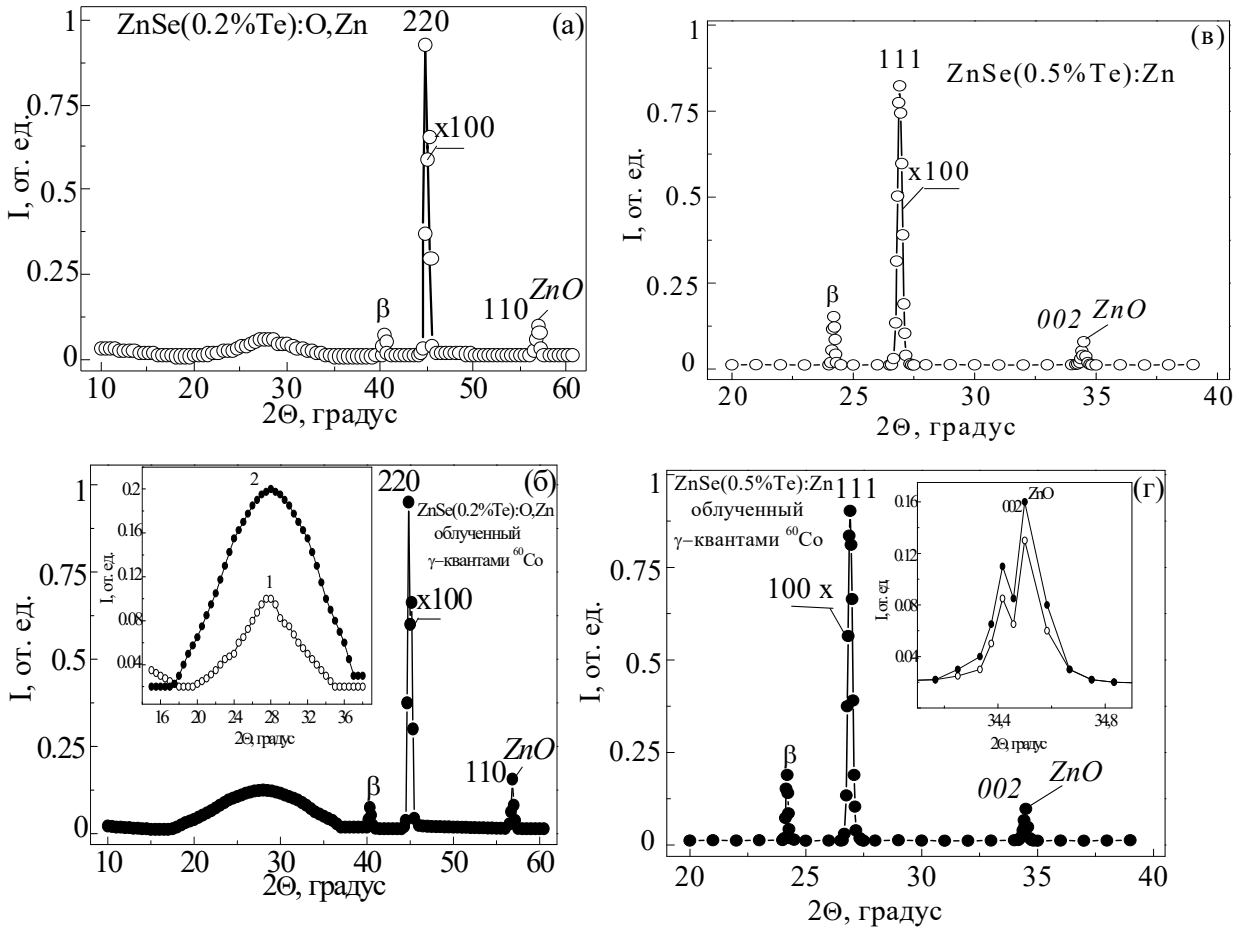


Рис. 3.2. РГФА ZnSe(0.2%Te)/ZnO:O,Zn до (а) и после облучения γ-квантами ^{60}Co (б) [237 с. 28-31]. ZnSe(0.5%Te)/ZnO:Zn до (в) и после облучения (г) [239; с.25, 248; с.150-151, 252; с.182]. На вставках показан рост толщины аморфной фазы ZnO от 0.9 нм до 1.2 нм (б) и рост содержания нанокристаллитов ZnO (г);

Видимо, этот неселективный рефлекс обусловлен очень мелкими не взаимодействующими между собой зародышами примесной фазы ZnO, преимущественно распределенными по направлению [111]. Однако при увеличении размеров зародышей и уменьшении расстояния между ними преципитаты начинают взаимодействовать между собой и с имеющимися включениями кристаллической примесной фазы ZnO, ответственной за рефлекс (110) с d/n=0.1626 нм, в результате размеры включений растут до 40 нм. В работе [63; с.658-663] РГФА показал, что добавление азота в ZnO

привело к росту интенсивности пика (110). В нашем случае добавление примеси Te до (0.2%) в ZnSe ТО в парах Zn, привело образованию диффузного рассеяния. Облучение гамма-квантами ZnSe(0.2%Te)/ZnO:O,Zn привело к увеличению интенсивности диффузного отражения и селективного рефлекса (110) ZnO, за счет радиолиза поверхности кристалла, приводящего к увеличению содержания примесной фазы и размеров зародышей ZnO. Облучение стимулирует десорбцию Se и адсорбцию ионов O за счет кулоновского взаимодействия на заряженной поверхности высокоомного полупроводника (в данном случае монокристалла ZnSe) и последующую диффузию их вглубь образца [237; с.28-31, 238; с.136]. С другой стороны известно, что межфазные границы примесных выделений с матрицей являются обычно центрами рекомбинации междоузельных атомов с вакансиями. Избыточные междоузельные ионы Zn и внедренного O, подходящие к межфазной границе ZnO/ZnSe, вступают в химическую связь, что приводит к увеличению содержания фазы ZnO.

Если сравнить ZnSe:O,Zn (311) с ZnO (103) и ZnSe(0.2%Te):O,Zn (220) с ZnO (110), то видно, что допирование примесью Te привело к росту НК до 40 нм и образованию аморфной фазы до 0.9 нм. Структура ZnSe (сфалерит) отличается от алмазной тем, что четыре из восьми позиций в плоскости [111] остаются свободными, а это в свою очередь облегчает диффузию Zn_i, Se_i, O или Te. В полне возможно, что вакантные узлы заселяются донорными примесями. Таким образом, нестехиометричность приповерхностного слоя кристаллов ZnSe обусловливает образование примесной фазы ZnO. В случае примеси Te нестехиометричность выше, чем без Te (табл. 3.1). Кристаллическая модификация последней образуется из мелких взаимодействующих между собой зародышей этой фазы. ТО в парах Zn и ^{60}Co γ-облучение вызывает их накопление, агрегацию и увеличение содержания кристаллической фазы ZnO. Избыток Zn, созданный в образце ZnSe(0.2%Te)/ZnO:O,Zn в результате ТО в его парах, повысил нестехиометрию на 0.7 % и увеличил содержание НК ZnO в 2 раза (табл. 3.1),

при этом содержание примеси адсорбированного O существенно уменьшилось, потому, что он вступил в химическую связь с Zn. Монокристалл ZnSe(0.5%Te)/ZnO (отношение нестехиометрии составляло Se/Zn 0.850), выращенный в восстановительной среде, с кристаллографической ориентацией (111) имел на дифракционной картине кроме основного структурного рефлекса (111) с d/n=0.3271 нм; по обе стороны его четко выделяются над уровнем фона по одной дифракционной линии со слабой интенсивностью. Анализ показал, что одна из них при $2\theta\sim25^0$ является β-составляющей основного селективного рефлекса (111) [248 с.150-151]. Дифракционный пик (002) с другой стороны около $2\theta\sim35^0$ с d/n=0.2605 нм принадлежит примесной кристаллической фазе ZnO размером до 52 нм (рис. 3.3). РСА показал, что толщина пленочного подслоя ZnO (002) выращенных карботермическим методом на подложках α-Al_2O_3 с катализатором (Cu) составляла 5-15 нм [63; с.658-663, 65; с.1-8]. В работе [81; с.289-300] методом РСА тоже показал, что пленка ZnO имела рефлексы (002, 101, 103, 112, 004) при $2\theta=(32\text{-}72^0)$, пик (002) характеризует высокую текстуру и структурное совершенство. Облучение γ-квантами не вызывает существенного изменения исходной структуры образца, на несколько процентов повышает уровень неупругого фона, что связано с образованием пар Френкеля, и значительно снимает упругое напряжение кристалла ростового характера, которое проявляется в расщеплении основного пика (111) по α_1 и α_2 излучениям, но отсутствовало в дифракционном спектре необлученного образца. Содержание примесной фазы ZnO в образцах ZnSe(0.5%Te) в процессе облучения не меняется в пределах экспериментальной ошибки (<1%). ТО в парах Zn не изменила кристаллическую решетку исходного образца, но увеличила содержание примесной фазы ZnO, что проявилось в росте рефлекса (002) при сохранении степени объемного упругого напряжения (рис. 3.2). Наведенные центры Zn_i в приповерхностном слое ZnSe(0.5%Te)-ZnO:Zn вступили в химическую связь

с O и образовали новые слои ZnO на сформированных примесных кристаллических включениях, размер которых вырос до 52 нм. Из табл. 3.1 видно, что примесь Te 0.5% привела к росту нестехиометрии и размеров НК ZnO. После γ-облучения уровень фона и объемное упругое напряжение сохраняются, однако содержание примесной фазы ZnO увеличивается на ~23±1%. Облучение привело к радиолизу ZnSe, в результате Zn_i связался с O из воздуха, а Se улетучился. Известно, что поверхность полупроводника (и металла) всегда имеет положительный заряд, который компенсируется адсорбированными анионами. Согласно РСА данным [63; с.658-663], пленка ZnO давала рефлексы 100, 002, 101, 102, 110, 103, 112, 201, а в нашем случае НК ZnO видны рефлексы только 103, 110 и 002. Полученные нами результаты свидетельствуют о следующем механизме роста фазы ZnO на поверхности ZnSe при облучении в воздухе и в присутствии паров воды.

1) Атомарный O и озон образуется в результате ионизации молекул O_2 в воздухе и диссоциации молекул воды (радиолиза воды в процессе облучения).

2) Затем благодаря положительному потенциалу поверхности атомарный O адсорбируется на ней в местах скоплений V_{Se} и мигрирует по структурным каналам и заселяет эти вакансии с образованием нанофазы ZnO.

В рентгенограммах ZnSe наблюдали пики (111), (220) и (311) в области от $2\theta=10\div75^0$ [38; с.520-527], а для ZnO 100, 002, 101, 102, 110, 103, 112, 201, 004 при $2\theta=32\div72^0$ [63; с.658-663, 65; с.1-8]. В нашем случае РСА показал, что в зависимости от состава и ориентации кристаллов, матричная решетка ZnSe давала рефлексы (111), (220) и (311) в области $2\theta=26\div56^0$, а НК ZnO давали рефлексты (103), (110) и (002) при $32\div64^0$. Там же даны оценки максимального среднего поперечного размера НЧ в интервале от 40 до 50 [60; с.349-356] и 20-40 нм имели дискретные уровни в зоне проводимости зависящих от E_g материала [81; с.289-300]. В нашем случае критический размер НЧ ZnO в ZnSe(Te) изменялся от 27 до 52 нм в зависимости от

ориентации подложки и содержания теллура, рост НЧ привел к смещению E_g на границе ZnSe/ZnO и образованию РУ Γ_{6v}, $L_{1,3}$ и Zn_i [241; с.61-68]. Таким образом, полученные нами результаты по РСА согласуются с данными работ, опубликованными позднее [60; с.349-356, 63; с.658-663, 65; с.1-8, 92; с.982-985, 98; с.2151-2156, 102; с.227-232, 103; с.129-133].

§3.2. Микротвердость

Впервые проведены систематические исследования H_μ кристаллов ZnSe/ZnO, определена глубина слоя диффузионного легирования Te, O или Zn, зависимости от разных видов облучения. После протонного и реакторного γ-облучений ZnSe, где РГФА показал разрушение и распыление приповерхностного оксидного слоя, появилась возможность определить микротвердость (H_μ) очищенной стехиометричной поверхности матрицы ZnSe.

На рис. 3.3. приведены зависимости H_μ (ГПа) от глубины проникновения алмазной пирамиды (мкм) для исследуемых образцов до и после облучения. ТО в кислородной среде, в парах Zn и легирование примесью Te кристаллов ZnSe-ZnO:O привели к росту значений H_μ, особенно при глубинах <50 мкм. Отметим, что величины H_μ в плоскости (220) оказались выше, чем в более дефектной плоскости (111) и (311). В случае ZnSe-ZnO:O с ориентацией (311) с минимальным размерами НК ZnO до 27 нм, с ориентацией (103) значения H_μ самое низкое [235; с.429-436, 242; с.33-37, 245; с.175]. Для ZnSe(0.2%Te)/ZnO:O, ориентацией (220) включений ZnO до 40 нм с ориентацией (110) H_μ оказалась максимальной. Увеличение H_μ в ZnSe(0.2%Te)/ZnO:O,Zn произошло за счет не только кристаллофазы, но и аморфных преципитатов ZnO до размера 0.9 нм. Наблюдаемый выход значений H_μ на насыщение при глубине больше 50 мкм характеризовал однородную структуру кристалла ZnSe. Таким образом, механические

свойства приповерхностного слоя кристаллов ZnSe определяются наличием более твердой примесной фазы ZnO (110), ориентация которой зависит от совпадения от ориентации кристалла матрицы (220).

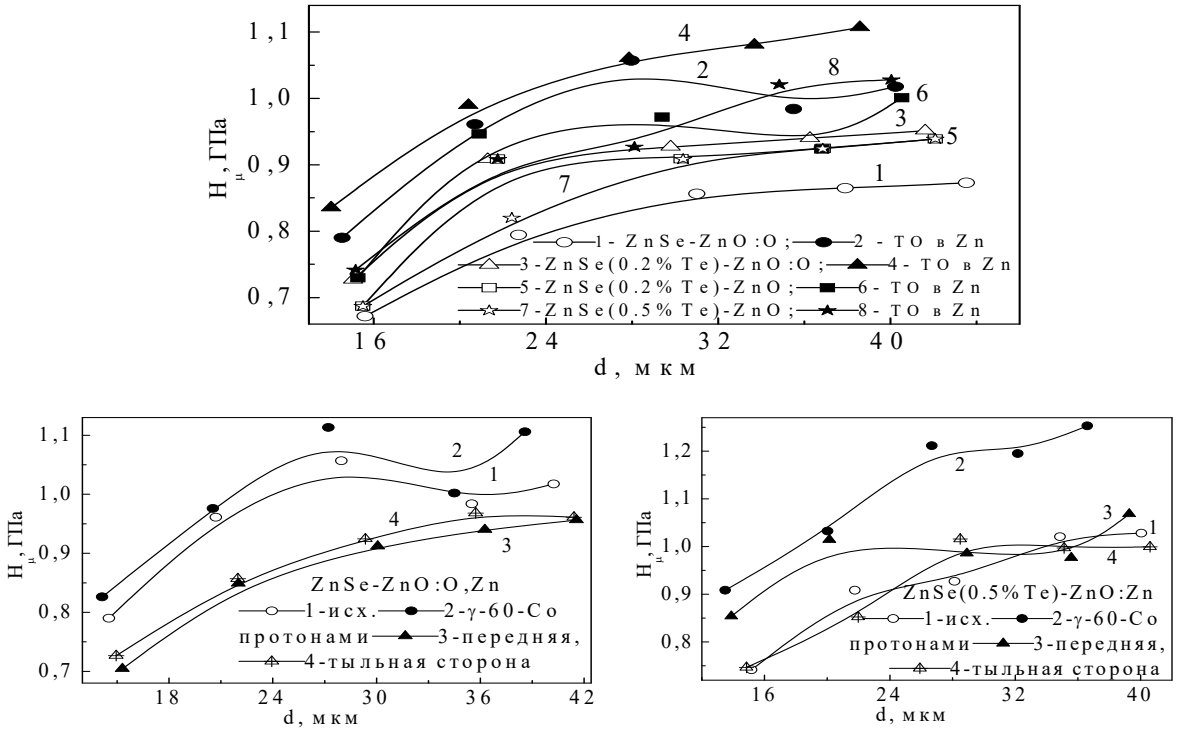


Рис. 3.3. Зависимость H_μ от глубины проникновения алмазной пирамиды, в исследуемых образцах до и после разных типов облучений [235; с.429-436, 237; с.28-31]

Для ZnSe(0.2%Te)/ZnO:O, ориентацией (220) включений ZnO до 40 нм с ориентацией (110) H_μ оказалась максимальной. Увеличение H_μ в ZnSe(0.2%Te)/ZnO:O,Zn произошло за счет не только кристаллофазы, но и аморфных преципитатов ZnO до размера 0.9 нм. Наблюдаемый выход значений H_μ на насыщение при глубине больше 50 мкм характеризовал однородную структуру кристалла ZnSe. Таким образом, механические свойства приповерхностного слоя кристаллов ZnSe определяются наличием более твердой примесной фазы ZnO (110), ориентация которой зависит от ориентации кристалла матрицы (220). Значения H_μ от глубины проникновения ZnSe/ZnO:O, ZnSe/ZnO:O,Zn, ZnSe(0.2%Te)/ZnO:O,Zn и ZnSe(0.5%Te)/ZnO:Zn снижается в передней и тыльной стороне после

облучения протонами, а в ZnSe(0.2%Te)/ZnO:O, ZnSe(0.2%Te)/ZnO, ZnSe(0.2%Te)/ZnO:Zn и ZnSe(0.5%Te)/ZnO растет. Облучение ^{60}Co γ-квантов привело к росту H_μ не зависимо от состава кристаллов, соответственно в этом случае выросло содержание НЧ ZnO и аморфной фазы ZnO до 1.2 нм [237; с.28-31]. Реакторное гамма-излучение при потоке $3.3 \cdot 10^{15}$ см$^{-2}$ привело к увеличению H_μ в ZnSe/ZnO:O, ZnSe(0.2%Te)/ZnO:O,Zn, ZnSe(0.2%Te)/ZnO, ZnSe(0.2%Te)/ZnO:Zn и ZnSe(0.5%Te)/ZnO, а при росте до $3.3 \cdot 10^{17}$ см$^{-2}$ снижается. Все типы облучений необработанных кристаллов ZnSe(0.2%Te)/ZnO и ZnSe(0.5%Te)/ZnO привели к росту H_μ. Однако глубина проникновения алмазного индентора в приповерхностный слой ZnSe/ZnO:O с примесной фазой ZnO должна зависеть от ее содержания. Для всех образцов величина H_μ (ГПа) в приповерхностном слое до 50 мкм был на 20-25% ниже, чем для более глубоких слоев кристалла, где значение H_μ уже практически не зависело от нагрузки (глубины) или О и характеризовало однородную стехиометричную структуру кристалла ZnSe. Значения H_μ приповерхностного слоя кристаллов ZnSe глубиной до 50 мкм определяются наличием примесной фазы ZnO, которая возрастает после ТО в парах Zn и гамма-облучения. Эти воздействия вызвали образование Zn_i (как отмечалось выше), вокруг которых уменьшились межатомные расстояния и выросли напряжения, а следовательно и H_μ. По результатам РСА и H_μ, ТО вызвала образование наноразмерных включений фазы ZnO, видимо за счет ухода Se с приповерхностного слоя. Рост фазы ZnO в образцах приводит к росту H_μ приповерхностного слоя. Сравнение эффектов структурных и механических свойств позволяет сделать заключение, что радиолиз привел к структурным изменениям и упрочнению приповерхностного слоя (росту H_μ) ZnSe/ZnO:O,Zn. Облучения протонами и в реакторе (в потоке γ-излучения $6.66 \cdot 10^{16}$ см$^{-2}$) кристаллов ZnSe/ZnO:O,Zn, привело к уменьшению значений H_μ. Это объясняется тем, что протонное облучение ZnSe, приводит к очистке поверхности, т.е. к практическому удалению выступающих над

поверхностью НК ZnO и снятию решеточных напряжений. После облучения в реакторе происходит двойникование (разрыхление) решетки и также распыление ZnO (на рентгенограмме уже не наблюдается рефлекс 013), что приводит к снижению H_μ. В работе [104; с.1126-1129] было показано, что в кристаллах CdZnTe толщина нарушенного слоя, измеренная методом H_μ, зависела от концентрации Zn. Значения H_μ на плоскости скола для концентрации Zn от 0 и 8.3 ат% составляли соответственно 0.41 и 0.82 ГПа, т.е. различались в 2 раза. В нашем случае значения H_μ для ZnSe/ZnO изменялись от 0.5 до 1.3 ГПа в зависимости от содержания Te, O, Zn.

§3.3. Микроскопические исследования

Для выяснения формы и размеров включений примесной фазы ZnO проводили микроскопическое исследование. Микрофотографии ZnSe-ZnO структур (снятые в режиме поверхностного отражения) до и после влияния разных видов облучения представлены на рис. 3.4. Размер площадки соответствует 400×400 мкм^2, цена деления шкалы-10 мкм. Здесь видны темные следы квадратной формы от вдавленной алмазной пирамидки при измерениях H_μ с нагрузкой 200 гр, трещины расходящиеся от квадратов по кристаллографическим направлениям раскалывания, а также много крупных темных пятен. В образцах, ТО в парах Zn, после облучения ^{60}Co гамма-квантами размеры уколов индентора уменьшились, то есть H_μ выросла. В исходном образце их размеры составляют порядка 10 мкм, а после ^{60}Co гамма облучения их количество увеличилось, а размеры выросли до 20 мкм. Кроме того, некоторые пятна приобретают гексагональную форму, что соответствует симметрии ZnO, а их центр осветляется, что говорит об игольчатой форме наросшего нанокристаллита.

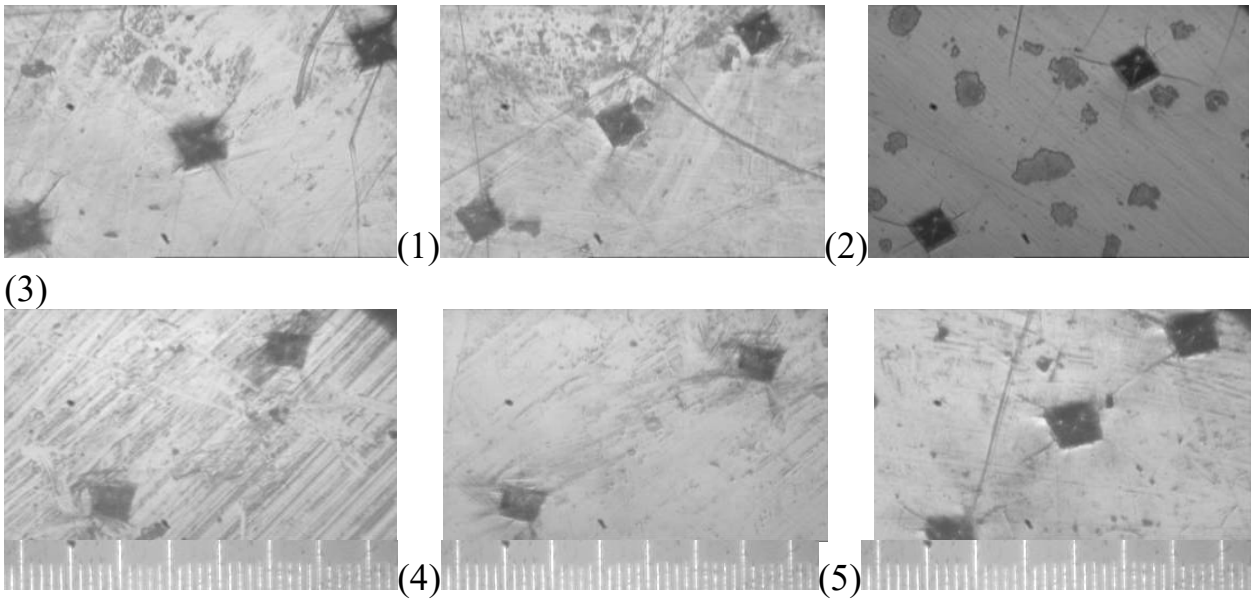


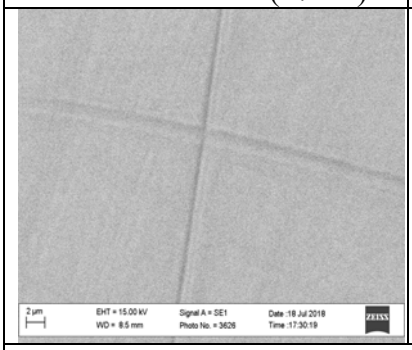
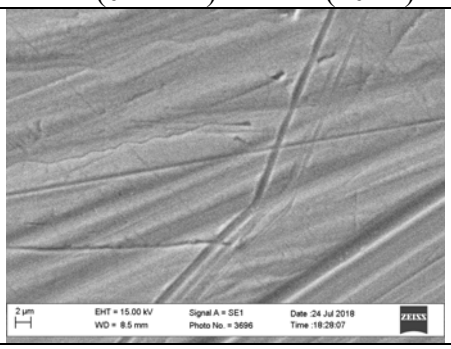
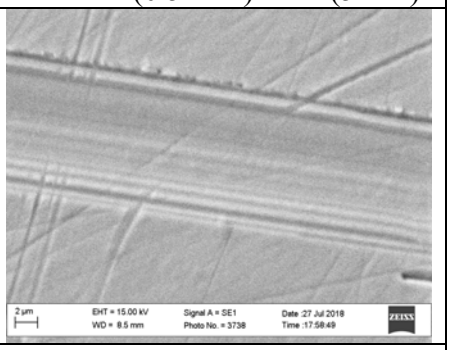
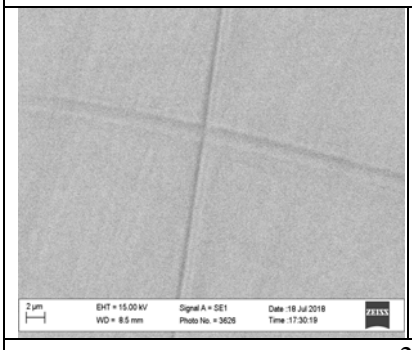
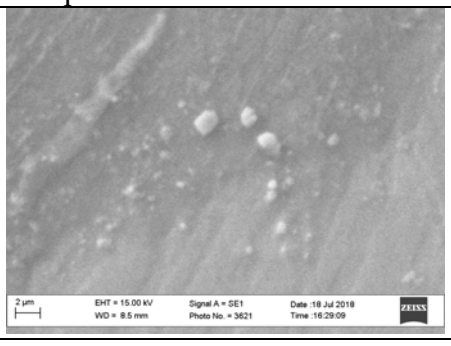
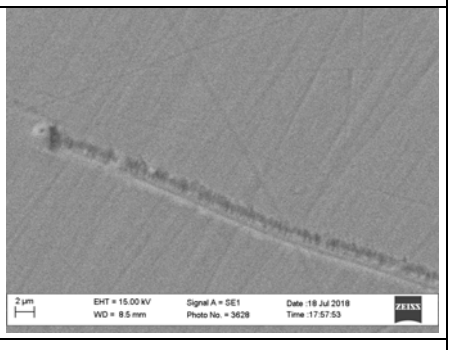
Рис. 3.4. Микрофотографии поверхности с отпечатками индентора: 1- исходный ZnSe/ZnO:O, 2- ТО в парах Zn, ZnSe/ZnO:O,Zn до и после облучения 3- γ-^{60}Co, 4- протонами передняя и 5- тыльная сторона, 6- γ-реактора (поток $6.6\cdot10^{16}$ см$^{-2}$). Цена малого деления шкалы 10 мкм [235; с.429-436].

Облучение протонами и гамма-лучами с тепловыми нейтронами реактора привело к росту следа уколов за счет уменьшения H_μ и образованию ровной полосатой (двойникование) поверхности [235; с.429-436]. После облучения в реакторе, кроме уколов на поверхности наблюдаются мелкие темные пятнышки, связанные видимо с радиолизом поверхности, где атомная плотность понижена из-за ухода Se. Таким образом, результаты РСА, H_μ и микрофотографии косвенно доказывают рост НЧ ZnO после ^{60}Co γ-облучения. Прямое доказательство видно на рис. 3.5, 3.6 и в табл 3.

Электронная микроскопия НЧ ZnO локальный элементный состав НГС и НГП до и после облучений

Микрофотографии, снятые на СЭМ и локальный элементный состав в масштабе 2 мкм с энергодисперсионной системой (EDS) Aztec с SDD детектором начиная от Be. На рис 3.5 приведены микрофотографии приповерхностных микро и наноструктур до и после ТО в окислительной среде, парах Zn, облучения гамма квантами. В таблице 3.3 указаны весовые

% отношения Se/Zn, усредненные по всей поверхности в слое толщиной около 40 мкм, концентрации примеси Te в слое 70 мкм, после облучения методом РФА был также измерен слой удаленный при радиолизе [59; с.375-381], а также локальные содержания O, Zn, Se и Te с помощью EDS. НГС ZnSe/ZnO:O обработанные в окислительной среде имели размеры НК ZnO 27 нм и содержание O=0.4 вес% [261; с.73-74]. Легирование изовалентной примесью Te привело к образованию светоизлучающего полупроводникового НГП ZnSe(0.2%Te)/ZnO:O с НК ZnO=40 нм, при этом выросло содержание O=0.7 [260; с. 212-214]. В НГС ZnSe(0.5%Te)/ZnO с НК ZnO=52 нм содержание O=0.4 вес% (табл.3.3). При этом все эти образцы имели плоскую нанопленку ZnO, как видно на микрофотографиях (рис.3.5, 1 ряд). Облучение гамма квантами привело к росту содержания O=10.1%, особенно в НГП ZnSe(0.2%Te)/ZnO:O с формированием наностолбиков ZnO с поперечными размерами 200÷400 нм (рис.3.5, 2 ряд). ТО в парах Zn в НГП ZnSe/ZnO:O,Zn привела к росту O=2.2%, где на грани пленки образуются светлые линии (ряд 3), НГП ZnSe(0.5Te)/ZnO,Zn до O=0.7%.

А - ZnSe/ZnO:O (27 нм)	Б - ZnSe(0.2%Te)/ZnO:O (40нм)	В - ZnSe(0.5%Te)/ZnO (52нм)
		
2 – Необработанный после гамма облучения		
		
3 - После термообработки в парах цинка		

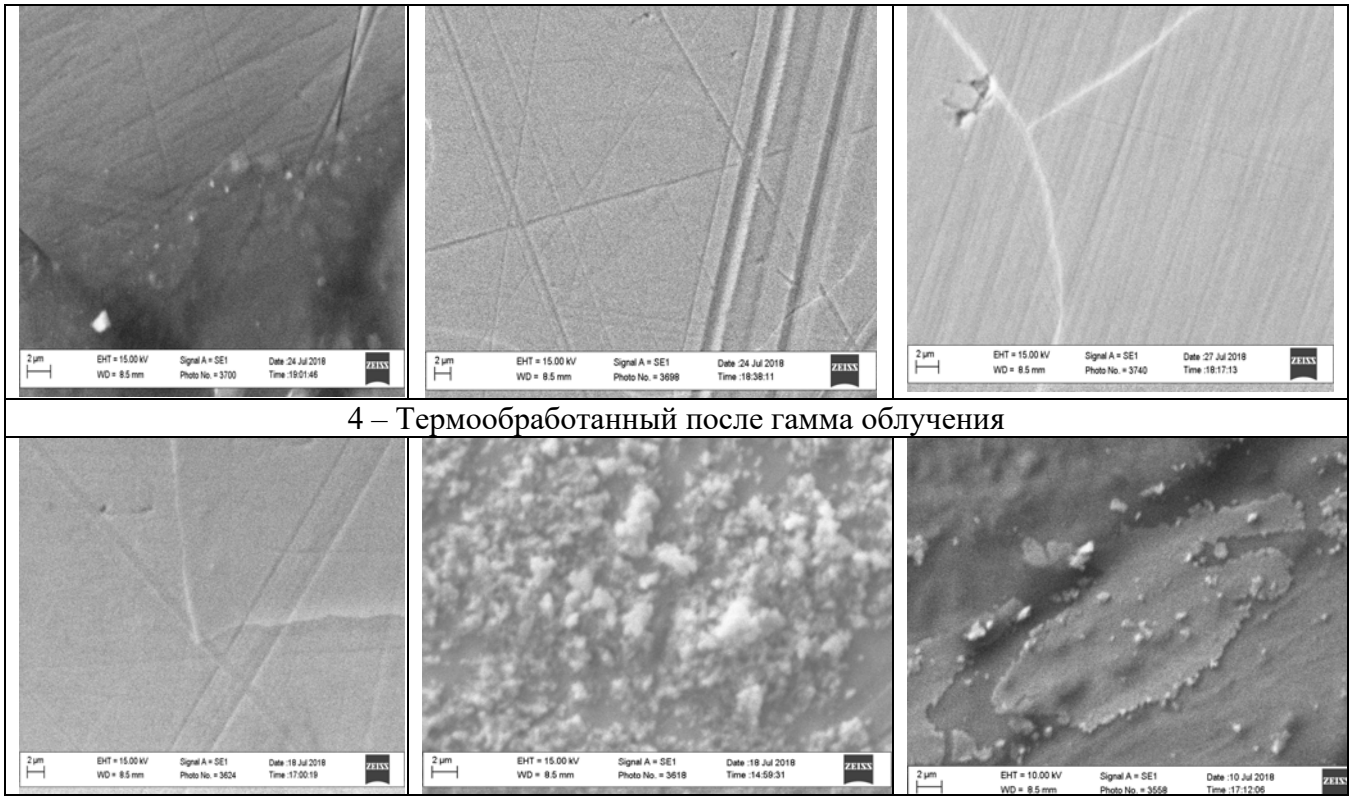


Рис. 3.5 Микрофотографии поверхности указанных образцов (А,Б,В) с размерами НК ZnO 27, 40, 52 нм (по данным РСА) и < 300 нм (по данным СЭМ), тонкой пленки ZnO [260; с.212-214, 261; с.73-74]. Последовательность обработок и облучений сверху-вниз.

В НГП ZnSe(0.2Te)/ZnO:O,Zn тоже содержание O=0.7%, может это связано с образованием аморфной фазы ZnO до 0.9 нм. Все эти структуры тоже имели плоскую нанопленку ZnO. Гамма облучения привело к значительному росту содержания до O=4.2%, особенно после ТО в парах Zn НГП ZnSe/ZnO:O,Zn, в НГП ZnSe(0.2Te)/ZnO:O,Zn с толщиной аморфной фазы ZnO 1.2 нм, почти в 100 раз вырос O=69.5%, при этом сформировалась щетка из наностолбиков ZnO. Ранее при определении элементов по РФА начиная с К, содержание Zn было больше чем Se, 61.6%/38.9% за невозможности определения содержания O, хотя его реальное содержание по EDS составляло: Zn-16.3, а Se-14.2.

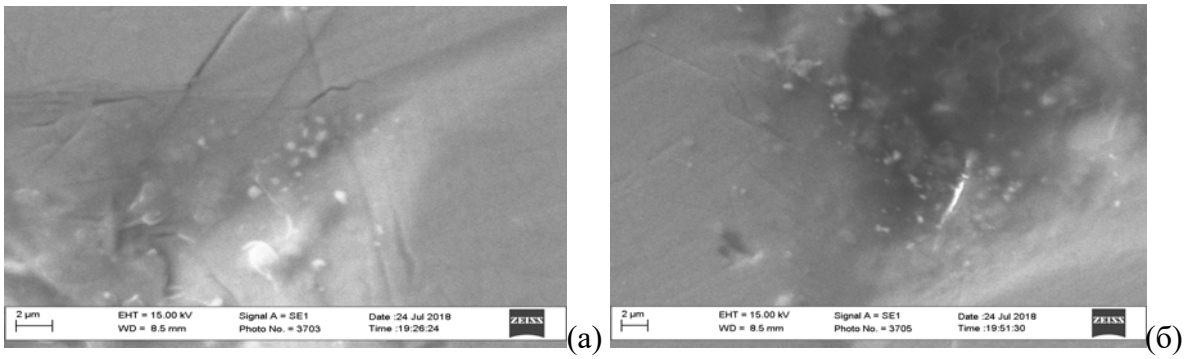
Таблица 3.3

Элементный состав (вес.%) приповерхностного слоя, удаленного при радиолизе [59; с.375-381] и оставшегося на кристалле, размеры НЧ ZnO (нм), определенные по РСА

Эле-мент	ZnSe вес%	НГС ZnSe/ ZnO:O	НГП ZnSe/Zn O:O,Zn	НГП ZnSe(0.2Te)/ ZnO:O	НГП ZnSe(0.2Te)/ ZnO:O,Zn	НГС ZnSe(0.5Te)/ ZnO	НГП ZnSe(0.5Te) /ZnO,Zn
ZnO нм×инт.		27 ×1		40 ×1	40 ×1+амор	52 ×1	
O K	0	0.4	2.2	0.7	0.7	0.4	0.7
Zn L	50	46.6	45.6	46.2	46.1	46	46.2
Se L	50	53	52.3	53	52.8	53	52.3
Te L	0	0	0	0.2	0.5	0.6	0.8
Сум.	100.0	100.0		100.0		100.0	
После облучения гамма квантами ^{60}Co500 МР							
ZnO нм×инт.		27 ×2		40 ×2	40 ×2+амор	52 ×2	
O K	0	0.8	4.2	10.1	69.5	0.5	5. 9
Zn L	47	46.2	45.0	44.8	16.3	46.3	43.8
Se L	53	53.0	50.8	45.1	14.2	52.4	49.9
Te L	0	0	0	0	0	0.9	0.4
Сум.	100.0	100.0		100.0		100.0	
%Zn-%Se уд. радиолиз		53-47	55.3-44.7	61.6 - 38.4	61.1 - 38.9	56.5 - 43.5	26.5 - 73.5

В НГП ZnSe(0.5Te)/ZnO,Zn, выращенном в восстановительной атмосфере аргона, в 8.4 раз выросло содержание O=5.9%, в результате формирования плоских (>10×10 мкм) интерфейсов ZnSe/ZnO толщиной 52 нм (определено по РГФА), декорированных наностолбиков ZnO с поперечным размером 400 нм, что обеспечило самое высокое содержание ZnO нанофазы (4 ряд на рис. 3.5). В недавней работе [68; с.1605-1612, 259; с.1-4] показаны микрофотографии щетки наностолбиков ZnO, выросших методом химического осаждения, поперечные размеры которых были более 1 мкм. Из табл. 3.3 также видно, что ТО в парах Zn и γ-облучения ^{60}Co уменьшают содержание Se из-за его улетучивания, благодаря чему растет содержание O в приповерхностном слое, что соответствует более 2-кратному увеличению интенсивности дифракционного рефлекса фазы ZnO в виде щетки наностолбиков.

Далее на рис. 3.6 приведены микрофотографии НГП ZnSe/ZnO:O,Zn после облучения 7 МэВ γ- квантами реактора (а), которое привело к распылению, и протонами 18 МэВ (б), которое разрушило НЧ ZnO.



(а) (б)

Рис. 3.6 Микрофотографии распыление и разрушения тонкой пленки (300 нм) ZnO приповерхностного слоя ZnSe/ZnO:O,Zn после облучения гамма реактора 7 МэВ (а) и протонами 18 МэВ(б).

Видно, что γ-реактора и протонное облучение привели к разрушению тонкое структуры нанопленки ZnO, с образованием светлых пятен, особенно крупных после реакторного-γ, за счет вклада ионов озона O_3.

Выводы по главе III

Впервые проведены систематические исследования РГФА, микроскопии и микротвердости ZnSe до и после ТО в О среде и в парах Zn. Определена глубина микрослоя диффузионного легирования Te, O или Zn. На нестехиометричной поверхности ZnSe образуется нанофаза ZnO, где легирование Te до 0.2 % и последующая ТО в парах Zn привели к образованию в необлученном образце аморфной фазы ZnO до размеров 0.9 нм, которая после облучения γ-квантами ^{60}Co увеличились до 1.2 нм.

Определены форма и размеры НК и пленки (103) ZnO~27 нм на грани (311) ZnSe-ZnO:Zn, наностолбики (110) ZnO~40 нм на грани (220) ZnSe(0.2%Te)-ZnO:O, щетка наностолбиков (110) ZnO~40 нм с аморфной фазой 1.2 нм на грани (220) ZnSe(0.2%Te)-ZnO:O, Zn и декорированная наностолбиками пленка (002) ZnO~52 нм на грани (111) ZnSe(0.5%Te)-

ZnO:Zn. При такой форме, ориентации и критических размерах напряжения на интерфейсе ZnSe-ZnO минимальны.

Облучение γ-квантами ~1 МэВ на воздухе стимулирует рост НЧ ZnO. Дефектность грани (вклады Te и Zn_i) влияет на размер НК. Но γ-облучение ~7 МэВ привело к распылению НЧ ZnO и двойникованию ZnSe-решетки, а протонами - к снижению НК, где наблюдалось разрушение тонкой пленки ZnO приповерхностном слое НГП ZnSe/ZnO:O,Zn. Сравнение эффектов смешанного потока γ и тепловых нейтронов реактора, γ-излучения ^{60}Co на воздухе позволяют заключить, что преобладающий вклад в рост H_μ дают решеточные напряжения в присутствии дефектов и нанофазы ZnO. Однако возможен также ненапряженный интерфейс (311)ZnSe/(103)ZnO.

IV. ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ПРИПОВЕРХНОСТНОЙ ЭЛЕКТРОПРОВОДИМОСТИ НАНОГЕТЕРОСТРУКТУР ZnSe/ZnO:O, ZnSe(0.2-0.5%Te)/ZnO И НАНОГЕТЕРОПЕРЕХОДОВ ZnSe/ZnO:O,Zn, ZnSe(0.2%-0.5%Te)/ZnO:Zn ДО И ПОСЛЕ ОБЛУЧЕНИЙ

§4.1. Фотопроводимость

По методике, описанной в Гл. 2 и Приложении 1, нами впервые измерено сопротивление в темноте R_T и при освещении лампой накаливания R_C образцов ZnSe/ZnO до и после ТО в окислительной среде и парах Zn, легирования примесью Te, а также после облучения разными видами ионизирующих излучений. Проведены расчеты поляризации и фотопроводимости (ФП) $\sigma_{ФП}$. Исследованы зависимости величины ФП от ориентации кристаллов ZnSe, нестехиометрии Zn/Se (табл. 3.1) и размеров НЧ ZnO, определенных в Гл. 3.

В табл. 4.1 приведены расчетные данные темновое удельное сопротивление ρ_T и световое удельное сопротивление ρ_C, а также соответствующие значения поляризации (+R/-R) и $\sigma_{ФП}$ для НГС ZnSe/ZnO:O с толщиной НК ZnO 27 нм и тонкой пленкой ZnO с поперечным размером до 400 нм, нелегированных но обработанных в окислительной среде, а также после облучения в указанных условиях. Исходная НГС ZnSe/ZnO:O имела высокие значения ρ, низкие значения $\sigma_{ФП}$ и высокую поляризацию на свету и в темноте, где облучения ^{60}Co гамма-квантами привела к 2-кратному росту $\sigma_{ФП}$, а также облучения протонами и реакторное гамма-излучения в несколько раз. Монокристаллы ZnSe *n*-типа имели $\rho \sim 10^7$–10^{10} Ом·см [100; с.656-659, 140; с.48-50, 193; с.13-16], а высокоомный слой ZnO 10^8–10^{10} Ом·см при 300 К [204; с.23-27].

Таблица 4.1

Темновое (ρ_T) и световое (ρ_C) удельное сопротивление, поляризация (+*R*/-*R*) и фотопроводимость($\sigma_{ФП}$) образцов ZnSe/ZnO:O, до и после разных типов облучений

Образцы и типы облучений		ρ_T, 10^9 Ом·см	+*R*/-*R*	ρ_C, 10^9 Ом·см	+*R*/-*R*	$\sigma_{ФП}$, 10^{-10} $Ом^{-1}$
Необлученный [235; с. 429-436] Se/Zn=0.84		+4.8 -5.5	0.87	+1.1 -1.35	0.81	+0.71 -0.56
18 МэВ протоны, флюенс 10^{15} $см^{-2}$		+4.1 -6.9	0.59	+0.08 -0.29	0.28	**+12.2** **-3.3**
1.25 МэВ ^{60}Co γ–лучи, доза 10^6 Гр		+4.9 -6.1	0.8	+0.57 -0.68	0.83	+1.57 -1.32
γ-поток реактора	$3.3\cdot10^{15}$ $см^{-2}$	+4.5 -9.5	0.47	+0.63 -0.76	0.83	+1.38 -1.23
	$6.6\cdot10^{16}$ $см^{-2}$	+13.2 -13.1	1	+0.19 -0.29	0.65	+5.2 -3.37
	$3.3\cdot10^{17}$ $см^{-2}$	+1.1 -4.8	0.23	**+0.037** **-0.04**	0.92	**+27** **-25**

Полученные нами результаты по ρ для высокоомного НГС ZnSe/ZnO:O совпадают с этими значениями. Также ниже в табл. 4.2 приведены фотоэлектрические характеристики НГП ZnSe/ZnO:O,Zn ТО в парах Zn с толщиной 27 нм НК ZnO и с тонкой пленкой ZnO, которые на грани образовали светлые пятна до и после разных облучений. По сравнение табл. 4.1 и 4.2 видно, что ТО в парах Zn привела к снижению ρ_T и ρ_C на 4 порядка, а также к уменьшению поляризации, с ростом $\sigma_{ФП}$ на 4 порядка. В работе [123; с.378-381] было показано, что ТО кристалла ZnSe (ρ~10^8÷10^{10} Ом·см) в парах Zn, Ga привела к снижению (ρ~630÷1.3 Ом·см). Для ГС In_2O_3-ZnSe-In с субмикронным слоем ZnSe наблюдали зависимость темнового ρ от направления тока, то есть от полярности [199; с.408-411]. Согласно [124;

с.806-807] ТО высокоомного кристалла ZnSe (ρ~10^8÷10^{10} Ом·см) ТО в парах Zn привело к снижению ρ.

Таблица 4.2

ρ_T и ρ_C, (+*R*/-*R*) и $\sigma_{ФП}$ ZnSe/ZnO:O,Zn

Образец и тип облучения		ρ_T, 10^5 Ом·см	+*R*/-*R*	ρ_C, 10^5 Ом·см	+*R*/-*R*	$\sigma_{ФП}$, 10^{-6} Ом $^{-1}$
Необлученный [235; с. 429-436] Se/Zn=0.85		+4.6 -41	0.11	+1.83 -3.5	0.52	+0.33 -0.28
18 МэВ протоны, флюенс 10^{15} см$^{-2}$		+0.13 -1.22	0.11	+0.12 -1.12	0.11	**+0.66** -0.07
1.25 МэВ ^{60}Co γ-лучи, доза 10^6 Гр		+3.26 -18.3	0.18	+3.06 -15.3	0.2	+0.02 -0.01
γ-поток реактора	$3.3\cdot10^{15}$ см$^{-2}$	+2.43 -8.98	0.27	+2.35 -8.05	0.29	+0.013 -0.013
	$6.6\cdot10^{16}$ см$^{-2}$	+6.42 -25.3	0.25	+3.5 -19.2	0.18	+0.13 -0.013
	$3.3\cdot10^{17}$ см$^{-2}$	+1.12 -11.2	0.1	+0.13 -5.4	0.02	**+6.8** -0.1

Из табл. 4.2 также видно, что протонное облучение НГП ZnSe/ZnO:O,Zn привело к кратному росту $\sigma_{ФП}$ в зависимости от полярности, к разрушению НЧ и тонкой пленки ZnO в приповерхностном слое ZnSe, а реакторные гамма-лучи (поток $6.6\cdot10^{16}$ см$^{-2}$) наоборот снизили $\sigma_{ФП}$, произошло двойникование структуры матричной решетки ZnSe, вызванное долговременной релаксацией и распылением НК ZnO за счет ионизации О. Рост потока до $3.3\cdot10^{17}$ см$^{-2}$ привел к увеличению $\sigma_{ФП}$ в 21 раз в зависимости от полярности, за счет роста концентрации пар Френкеля [234; с.150-180]. Легирование примесью Te в НГП ZnSe(0.2%Te)/ZnO:O с толщиной 40 нм НК ZnO (110) по РСА и с тонкой пленкой ZnO по СЭМ, привело к снижению на

порядок ρ_T и ρ_C в зависимости от полярности и поляризации, с ростом $\sigma_{ФП}$ на порядок (табл. 4.3). Облучения НГП ZnSe(0.2%Te)/ZnO:O гамма-квантами на источнике ^{60}Co дозой 500 МР привели к незначительному росту $\sigma_{ФП}$, но при этом формировалась пленка с наностолбиками ZnO в приповерхностном слое ZnSe, протонное и реакторное гамма облучения флюенсом $3.3\cdot10^{17}$ см$^{-2}$ тоже привели с росту $\sigma_{ФП}$ на 2 и на 4 порядок, за счет образования пар Френкеля.

Таблица 4.3

ρ_T и ρ_C, (+*R*/-*R*) и $\sigma_{ФП}$ ZnSe(0.2%Te)/ZnO:O

Образец		ρ_T, Ом·см	+R/R	ρ_C, Ом·см	+R/-R	$\sigma_{ФП}$, Ом$^{-1}$
Необлученный Se/Zn=0.85		$+6.9\cdot10^{8}$ $-2.7\cdot10^{9}$	0.25	$+1.4\cdot10^{8}$ $-7.1\cdot10^{8}$	0.2	$+0.6\cdot10^{-9}$ $-0.1\cdot10^{-9}$
18 МэВ протоны	$5\cdot10^{14}$ см$^{-2}$	$+6.2\cdot10^{6}$ $-74\cdot10^{6}$	0.08	$+2.9\cdot10^{6}$ $-2.5\cdot10^{6}$	0.11	$+0.2\cdot10^{-7}$ $-0.3\cdot10^{-8}$
	10^{15} см$^{-2}$	$+2.5\cdot10^{6}$ $-6.2\cdot10^{6}$	0.4	$+1.6\cdot10^{6}$ $-1.8\cdot10^{6}$	0.9	$+0.2\cdot10^{-7}$ $-0.4\cdot10^{-7}$
1.25 МэВ ^{60}Co γ–лучи, доза 10^{6} Гр		$+6.8\cdot10^{8}$ $-1.6\cdot10^{9}$	0.42	$+9.1\cdot10^{7}$ $-2.9\cdot10^{8}$	0.31	$+0.9\cdot10^{-9}$ $-0.3\cdot10^{-9}$
γ -реак-тора	$3.3\cdot10^{15}$ см$^{-2}$	$+2.8\cdot10^{8}$ $-1.1\cdot10^{10}$	0.02	$+4.5\cdot10^{6}$ $-3.6\cdot10^{9}$	0.001	$+2.2\cdot10^{-8}$ $-0.2\cdot10^{-10}$
	$6.6\cdot10^{16}$ см$^{-2}$	$+4.3\cdot10^{3}$ $-9.7\cdot10^{3}$	0.44	$+3.9\cdot10^{3}$ $-9.7\cdot10^{3}$	0.4	$+0.2\cdot10^{-5}$ $-0.4\cdot10^{-6}$
	$3.3\cdot10^{17}$ см$^{-2}$	$+2.6\cdot10^{3}$ $-5.8\cdot10^{3}$	0.45	$+2.5\cdot10^{3}$ $-5.2\cdot10^{3}$	0.48	$+0.1\cdot10^{-5}$ $-0.2\cdot10^{-5}$

Из табл 4.4 видно, что ТО в парах Zn НГП ZnSe(0.2%Te)/ZnO:O,Zn привела к снижению ρ_T и ρ_C на 3 порядка, а также к значительному уменьшению поляризации и росту $\sigma_{ФП}$ на 2 порядка в зависимости от полярности, что

может связано с образованием аморфной фазы ZnO размером 0.9 нм [242; с.33-37]. Облучение ^{60}Co гамма-квантами привело к росту $\sigma_{ФП}$ на 2 порядка, при этом наблюдался рост толщины аморфных нановключений ZnO до 1.2 нм [243; с.309-311], с формированием пленки и щеткой наностолбиков ZnO, РФА показал достаточно высокое содержание O (гл. 3, рис.3.2).

Таблица 4.4

ρ_T и ρ_C, (+*R*/-*R*) и $\sigma_{ФП}$ ZnSe(0.2%Te)/ZnO

Образец	ρ_T, 10^9 Ом·см	+R/-R	ρ_C, 10^8 Ом·см	+R/-R	$\sigma_{ФП}$, 10^{-10}Ом$^{-1}$
Необлученный [240 с. 9] Se/Zn=0.85	+6.3 -6.5	0.97	+4.7 -6	0.78	+2.01 -1.54
18 МэВ протоны, флюенс 10^{15} см$^{-2}$	+12 -26	0.46	+0.34 -0.9	0.38	**+29** **-23**
1.25 МэВ ^{60}Co γ–лучи, 10^6 Гр	+4.8 -6.4	0.75	+1.9 -2.3	0.83	+5.05 -4.19
Реакторный γ-поток $6.6\cdot10^{16}$ см$^{-2}$	+46 -66	0.7	+6.1 -9	0.68	**+16.6** **-11.3**

Протонное и реакторное гамма-облучения тоже привели к росту $\sigma_{ФП}$ на 3 порядка. Результаты показали, что в НГП ZnSe(0.2%Te)/ZnO:O и ZnSe(0.2%Te)/ZnO:O,Zn значительный рост $\sigma_{ФП}$ наблюдался после реакторного гамма-облучения при потоке $3.3\cdot10^{17}$ см$^{-2}$, за счет вклада ионов O и O_3. Чтобы исследовать влияние ионизованного кислорода и озона сравнивались полученные фотоэлектрические свойства высокоомных НГС ZnSe(0.2%Te)/ZnO и НГП ZnSe(0.2%Te)/ZnO:O, видно, что ТО в O среде привело к снижению ρ на порядок, соответственно выросла $\sigma_{ФП}$ за счет образования Zn_i и V_{Se}. Все типы облучений ZnSe(0.2%Te)/ZnO привели к

росту $\sigma_{ФП}$, но значительные увеличения наблюдались после облучения протонами и гамма-реактора. Из сравнения табл. 4.3 и 4.4 видно, что $\sigma_{ФП}$ после реакторного гамма-облучения в ZnSe(0.2%Te)/ZnO выросла в ~8 раза, а ТО ZnSe(0.2%Te)/ZnO:O на 4 порядка, что связано с образованием центров Zn_i. ТО в Zn НГС ZnSe(0.2%Te)/ZnO тоже привела к снижению ρ_T и ρ_C на 6 и 5 порядков, а также к уменьшению поляризации с ростом $\sigma_{ФП}$ на 5 порядков. В этом случае сравнение НГП ZnSe(0.2%Te)/ZnO:Zn и ZnSe(0.2%Te)/ZnO:O,Zn т.е после ТО в парах Zn показывает что, ионы О влияют на рост ρ_T и ρ_C на 2 порядка, по-видимому это объясняет что слой ZnO толщиной 40 нм и тонкая пленка ZnO, формированная на поверхности ZnSe улучшает проводимость. Все виды облучения НГП ZnSe(0.2%Te)/ZnO:Zn привели к снижению $\sigma_{ФП}$. Допирование примесью Te до 0.5% НГС ZnSe/ZnO привело к росту ρ_T и $\sigma_{ФП}$, где НК ZnO (002) имели толщину 52 нм, где в этом случае тоже все виды облучений приводят росту $\sigma_{ФП}$. На табл. 4.5 приведено ФЭ свойства НГП ZnSe(0.5%Te)/ZnO:Zn ТО в парах Zn, видно, что ρ_T снизилась на 4 порядка а ρ_C на 2 порядка, по сравнению с НГС ZnSe(0.5%Te)/ZnO. Если сравнить значения $\sigma_{ФП}$ ZnSe(0.2%Te)/ZnO:Zn и ZnSe(0.5%Te)/ZnO:Zn, видно, что легирование до 0.5%Te привело к снижению на 3 порядка. Облучения гамма квантами ^{60}Co, почти не повлияли на свойства, но при этом наблюдали образование пленки декорированной наностолбиками ZnO. Реакторное γ-излучение вызвало рост $\sigma_{ФП}$. Рост размеров НК ZnO в НГС ZnSe/ZnO:O до 27 нм, ZnSe(0.2%Te)/ZnO:O до 40 нм и ZnSe(0.5%Te)/ZnO до 52 нм привел к увеличению значений ρ_T и $\sigma_{ФП}$. Согласно [99; с.1905-1908, 140; с.48-50, 193; с.13-16] выращенные кристаллы ZnSe были высокоомными, ТО в парах Zn привела к снижению ρ_T из-за генерации центров Zn_i [123; с.378-381, 124; с.806-807, 127; с.920-926, 129; с.130-133, 134; с.1832-1834, 199; с.408-411] как и в нашем случае.

Таблица 4.5

ρ_T, ρ_C, (+*R*/-*R*) и $\sigma_{ФП}$ ZnSe(0.5%Te)/ZnO:Zn

Образец		R_T, Ом	+R/-R	R_C, Ом	+R/-R	$\sigma_{ФП}$, Ом$^{-1}$
Необлученный Se/Zn=0.86		$+5.5\cdot10^{7}$ $-8.8\cdot10^{7}$	0.62	$+1.3\cdot10^{7}$ $-8.2\cdot10^{7}$	0.15	$+0.6\cdot10^{-7}$ $-0.8\cdot10^{-8}$
18 МэВ протоны, флюенс 10^{15} см$^{-2}$		$+4.1\cdot10^{6}$ $-1.54\cdot10^{7}$	0.26	$+3.7\cdot10^{6}$ $-1.18\cdot10^{7}$	0.31	$0.2\cdot10^{-7}$ $0.2\cdot10^{-7}$
1.25 МэВ ^{60}Co γ–лучи, доза 10^{6} Гр		$+1.3\cdot10^{7}$ $-1.6\cdot10^{7}$	0.81	$+1.2\cdot10^{7}$ $-1.4\cdot10^{7}$	0.86	$0.6\cdot10^{-8}$ $0.9\cdot10^{-8}$
γ-реакт.	$3.3\cdot10^{15}$ см$^{-2}$	$+4.8\cdot10^{5}$ $-3.2\cdot10^{6}$	0.15	$+4.3\cdot10^{5}$ $-2.5\cdot10^{6}$	0.17	$0.2\cdot10^{-6}$ $0.9\cdot10^{-7}$
	$6.6\cdot10^{16}$ см$^{-2}$	$+9.3\cdot10^{6}$ $-3.7\cdot10^{7}$	0.25	$+6.2\cdot10^{6}$ $-3.4\cdot10^{7}$	0.18	$0.5\cdot10^{-7}$ $0.2\cdot10^{-8}$
	$3.3\cdot10^{17}$ см$^{-2}$	$+4.8\cdot10^{5}$ $-9.7\cdot10^{5}$	0.5	$+9\cdot10^{4}$ $-11\cdot10^{4}$	0.82	$0.9\cdot10^{-5}$ $0.8\cdot10^{-5}$

§4.2. Фото-вольт амперные характеристики

Далее приведены результаты исследований ВАХ в темноте и при освещении НГС ZnSe/ZnO:O сплошным спектром излучения лампы накаливания, измеренные при 300 К, до и после ТО в парах Zn, легирования примесью Te, воздействия разных видов ионизирующих излучений. На рис. 4.1 показаны фото-ВАХ высокоомных НГС ZnSe/ZnO:O до и после облучений. Видно, что исходные НГС на свету и в темноте имели линейную т.е. омическую ВАХ с низкой $\sigma_{ФП}$=$+0.71\cdot10^{-10}$ Ом$^{-1}$ и $-0.56\cdot10^{-10}$ Ом$^{-1}$ (Рис А, кр.1 и табл. 4.1). Гамма облучение ^{60}Co НГС ZnSe/ZnO:O почти не повлияло на крутизну ВАХ в темноте и на свету, но $\sigma_{ФП}$ выросла в 2 раза, а реакторное γ-облучение потоками $3.3\cdot10^{15}$, $6.6\cdot10^{16}$ и $3.3\cdot10^{17}$ см$^{-2}$ привело к

формированию фото–чувствительной ППС, соответственно выросла $\sigma_{ФП}$ до 45 раз. Такие же результаты наблюдались после протонного облучения с ростом $\sigma_{ФП}$ на 17 раз, которые зависили от полярности (Рис 4.1 A, B, C кр.2, 4, 6, 8).

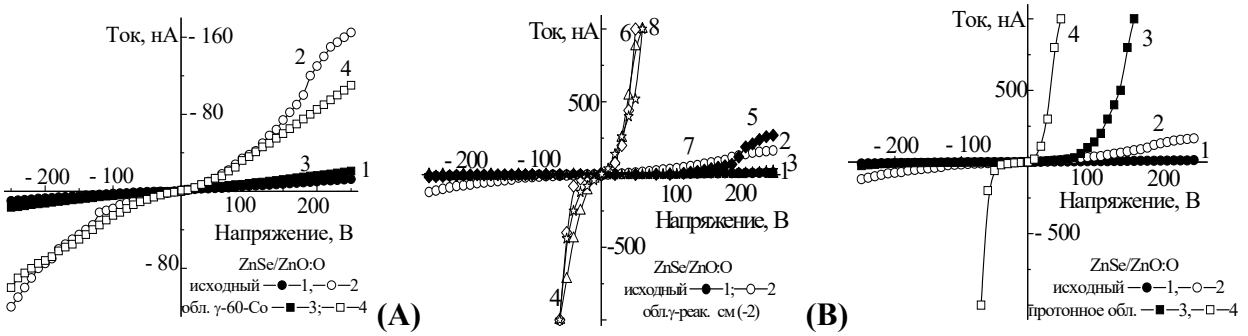


Рис. 4.1. Темновые (темные кружки) и фото (светлые кружки) – ВАХ НГС ZnSe/ZnO:O до и после разными видами облучения [235; с.429-436, 245; с.175, 249; с.150-155].

В результате ТО в парах Zn НГП ZnSe/ZnO:O,Zn сформировалась ППС за счет образования глубоких, стабильных, электрически активных центров, что объясняет снижение ρ на 4 порядка, которое сохраняется даже на свету. Наклоны ВАХ, характерные для ППС, выше напряжения отсечки определяют столкновительные ионизационные процессы по закону $I=KU^{\beta}$. В работе [82; с.393-396] исследовали ВАХ наноструктур, содержащих НЧ ZnO, нанесенных на пленки Al и In_2O_3/SnO_2. Наблюдали *S* и *N* образные ВАХ, которые объясняли механизмом туннельного переноса носителей заряда. Увеличение вероятности туннелирования приводит к повышению проводимости, а возрастание тока вызывает разогрев до некоторой температуры, выше которой проводящий канал разрушается. ВАХ для ГС ZnO/Si и ГП n-ZnO/p-Si и n-ZnO/n-Si свидетельствовали об их выпрямляющих свойствах [84; с.301-307]. Импульсное CO_2-лазерное излучение было использовано для формирования барьерных структур ZnO *p*-типа проводимости с ρ в пределах 1–300 Ом·см [88; с.1147-1150]. В потоке

радикалов кислорода был получен резкий *p*-*n*-переход в области границ раздела фаз *p*-ZnO-*p*-ZnSe–*n*-ZnSe [149; с.641-646]. Этот способ близок по существу к нашему результату после *γ*-облучения, как показано на рис. 4.2 А (кр. 2). ВАХ ГС n-ZnO/p-CuO свидетельствует об формировании *n*-*p*–перехода в слое *p*-CuO и *n*-ZnO с напряжением отсечки ≤10 В [91; с.289-300]. Напряжение пробоя диодов на основе ZnSe-Ni составляло 18-20 В [127; с.920-926].

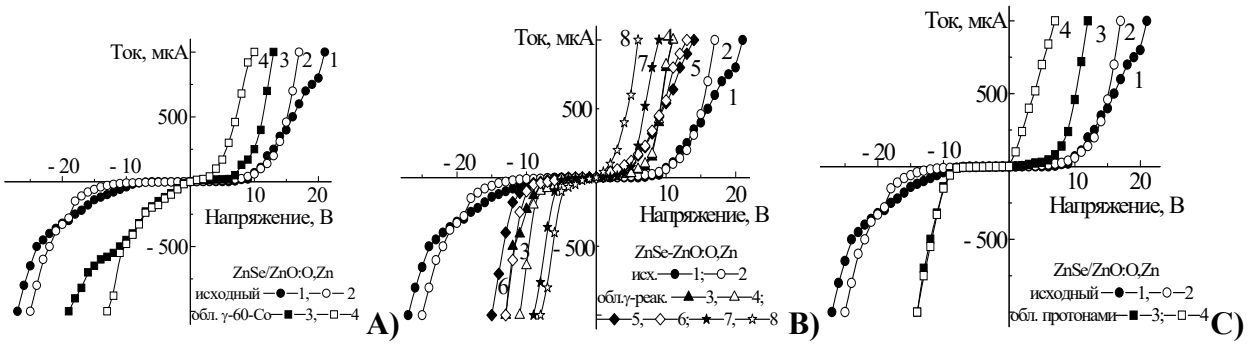


Рис. 4.2. Темновые (темные кружки) и фото (светлые кружки) – ВАХ НГП ZnSe/ZnO:O,Zn до и после разными видами облучения [235; с.429-436]

В работе [188; с.1074-1076] показано, что при обработке *p*-ZnTe-*n*-ZnSe в H_2O_2 образуется высокоомный слой ZnO с ρ=10^8–10^{10} Ом·см, соответственно обратный ток ВАХ при 300 К уменьшается. При увеличении прямого смещения рекомбинационный ток ГП сменяется туннельным, а полный ток будет ограничиваться менее вероятным процессом. Поскольку потенциальный барьер со стороны ZnSe намного ниже, чем со стороны ZnTe, то надбарьерный ток в основном электронный и может реализоваться при прямом и при обратном смещении. Туннельно-генерационный ток при низких напряжениях определяется менее вероятным процессом генерации и областью пространственного заряда. При больших обратных смещениях в фото-электро-преобразователях наблюдается резкое увеличение тока вследствие процессов ударной ионизации [187; с.1025-1055]. В работе [122; с.1211-1215] показано, что ZnSe:Se,Te после отжига в парах Zn приобрели нелинейные ВАХ типа варисторов при 300 К. ГП ZnSe-ZnTe, *n*-CdSe-p-ZnTe

имели туннельный механизм ВАХ, где напряжение отсечки менялось от 1.4 до 7 В зависимо от температуры [212; с.1285-1289, 213; с.1552-1554]. Также получен *p-n*–переход в кристаллах ZnSe:Au,Ag и ZnS:Au,Ag [217; с.1100-1105]. Для ГС In_2O_3-ZnSe-In с субмикронным слоем ZnSe наблюдали «насыщение» ВАХ при напряжении смещения порядка 0.4 В, что говорит о квази разогреве носителей [216; с.935-941]. Дальнейший рост смещения на ВАХ сдвигает приоритет в сторону возрастания граничной концентрации за счет понижения барьера термоэлектронной эмиссии полем электродных зазоров, что соответствует участку резкого роста тока. Все эти работы и наши результаты свидетельствуют об энергетическом выигрыше при образовании примесной фазы ZnO в приповерхностном слое ZnSe, по сравнению со статистическим распределением О примесных центров. Облучения ^{60}Co 1.25 МэВ гамма-квантами, реакторное 7 МэВ гамма-излучение привели к уменьшению запирающего барьера в темноте и на свету, когда как облучение протонами 18 МэВ образовало фотодиодную структуру в ZnSe/ZnO:O,Zn на рис. 4.2 А, В, С (кр. 2, 4, 6, 8) [235; с.429-436]. Из фото-ВАХ видно, что рост содержания НЧ ZnO после ^{60}Co γ-облучения запирающий барьер уменьшился больше, чем после облучений протонами и γ-реактора, когда произошло растворение НЧ и двойникование матричной решетки ZnSe. Легирование изовалентной примесью Te до 0.2% НГП ZnSe(0.2%Te)/ZnO:O с толщиной НК ZnO 40 нм, привело к формированию ППС, при этом ρ снизилась на порядок как видно из рис. 4.3. На свету запирающий барьер ВАХ снизился независимо от полярности, а $\sigma_{ФП}$ выросла на порядок. В [193; с.13-16] тоже было показано, что легирование монокристалла ZnSe ионами As, Sb и Bi привело к дырочной проводимости *p*-типа и нелинейной ВАХ. Облучение ZnSe(0.2%Te):O/ZnO ^{60}Co 1.25 МэВ γ-квантами (рис. 4.3 А, кр. 3, 4), привело к снижению запирающего барьера и росту $\sigma_{ФП}$, что может связано с образованием широкой пленки с

наностолбиками ZnO. На свету запирающий барьер ВАХ снизился независимо от полярности, а $\sigma_{ФП}$ выросла на порядок.

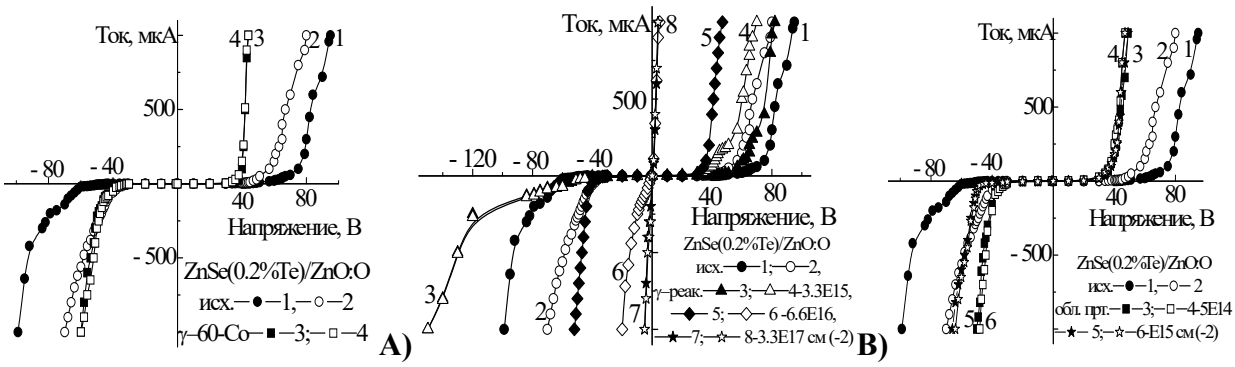


Рис. 4.3 Темновые (темные кружки) и фото (светлые кружки)-ВАХ НГП ZnSe(0.2%Te)/ZnO:O до и после облучения [243; с.309-311, 246; с.106-109]

После реакторного γ- облучения потоком $3.3\cdot10^{15}$ см$^{-2}$ наблюдался значительный рост U=120 В, при росте флюенса до $3.3\cdot10^{17}$ см$^{-2}$ крутизны фото-ВАХ стали как у проводника, соответственно выросла $\sigma_{ФП}$ на 4 порядка (рис. 4.3 В, кр. 6, 7, 8 и табл. 4.3) [243; с.309-311, 245; с.175, 246; с.106-109, 247; с.221-222]. Облучение протонами флюенсом $5\cdot10^{14}$ и 10^{15} см$^{-2}$ тоже привело к снижению запирающего барьера не зависимо от полярности.

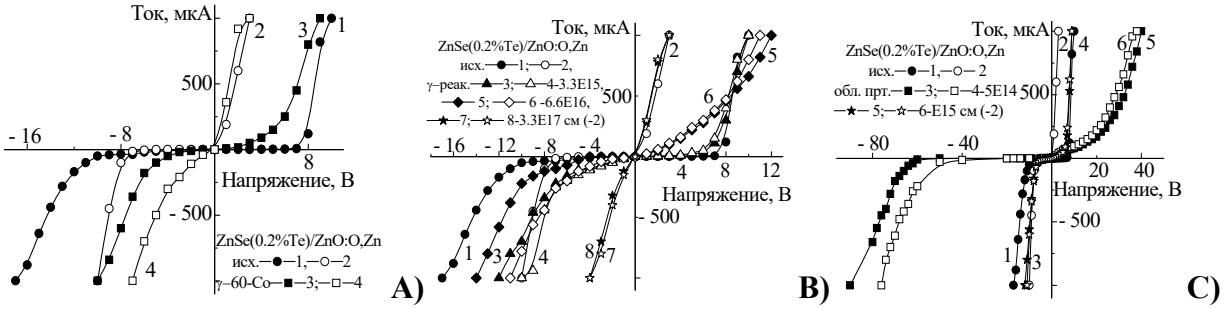


Рис. 4.4 Темновые (темные кружки) и фото (светлые кружки) – ВАХ НГП ZnSe(0.2%Te)/ZnO:O,Zn до и после облучения [245; с.175, 247; с.221-222]

Из рис 4.4. (А, кр.1) видно, что ТО в парах Zn НГП ZnSe(0.2%Te)/ZnO:O,Zn привела к снижению запирающего напряжения ВАХ в 9 раз за счет снижения ρ на 3 порядка, и к образованию фотодиодной структуры с ростом $\sigma_{ФП}$ [245; с.175, 246; с.106-109, 247; с.221-222, 248; с.150-151], что может связано с формированием аморфных кластеров ZnO 0.9 нм.

Облучение ^{60}Co гамма-квантами привело к снижению запирающего U=±3 В, не зависимо от полярности. После реакторного гамма облучения потоком до $3.3\cdot10^{17}$ см$^{-2}$ наблюдался значительный рост крутизны фото-ВАХ, стало как у проводника, соответственно выросла $\sigma_{ФП}$ на 4 порядка (рис. 4.3 В, кр. 6, 7, 8 и табл. 4.3). Облучение протонами флюенсом $5\cdot10^{14}$ почти не повлияло на ВАХ, но рост потока до 10^{15} см$^{-2}$ привел к увеличению U=90 В зависимо от полярности. Полученные результаты показали, что реакторное гамма-облучение потоками $6.6\cdot10^{16}$ и $3.3\cdot10^{17}$ см$^{-2}$ привело к значительному росту крутизны фото-ВАХ и $\sigma_{ФП}$, а также снизила запирающее напряжение в НГП ZnSe(0.2%Te)/ZnO:O и ZnSe(0.2%Te)/ZnO:O:Zn. Результаты показали, что в НГП ZnSe(0.2%Te)/ZnO:O и ZnSe(0.2%Te)/ZnO:O,Zn значительный рост $\sigma_{ФП}$ наблюдался после реакторного гамма-облучения потоком $3.3\cdot10^{17}$ см$^{-2}$ за счет вклада атмосферного O и O_3. Высокоомные НГС ZnSe(0.2 и 0.5%Te)/ZnO, выращенные в восстановительной среде, тоже имели омическую ВАХ. Облучение ^{60}Co гамма-лучами привело к росту крутизны фото-ВАХ и увеличению $\sigma_{ФП}$, когда как после протонного и реакторного гамма-облучения образовалась фото-ППС. ТО в парах Zn НГП ZnSe(0.2-0.5%Te)/ZnO:Zn тоже образовала ППС с фотодиодными свойствами. Облучения гамма-квантами ^{60}Co, реакторными гамма-лучами а также протонами привели к снижению запирающего барьера. Снижение запирающего U=±10 В в НГП ZnSe(0.5%Te)/ZnO:Zn после облучения гамма квантами ^{60}Co не зависимо от полярности, может быть связано с ростом размеров НК до 52 нм и формированием нанопленки, декорированной наностолбиками ZnO с поперечным размером до 400 нм ТО НГП в парах Zn приводит к плавности ВАХ и повышению запирающего барьера ППС [243; с.309-311, 248; с.150-151]. В нашем случае эта плавность ППС по-видимому связана с образованием слоя НК ZnO *n*-типа на поверхности *p*-ZnSe(Te):O,Zn. Облучение протонами, гамма-лучами ^{60}Co и реактора привели к снижению запирающего барьера. Полученные нами нелинейные ВАХ (в темноте) после

легирования примесью Te с ТО в окислительной среде, в парах Zn НГС ZnSe/ZnO согласуются с результатами после ТО в парах Zn и легирования другими примесями в [193; с.13-16, 122; с.1211-1215, 135; с.738-743, 203; с.1285-1289, 208; с.1100-1105]. Из выше указанных результатов по фото-ВАХ видно, что гамма облучение НГП ZnSe/ZnO:O,Zn с толщиной НК ZnO 27 нм и тонкой пленкой ZnO привело к снижению запирающего напряжения -U от 12 до 1 В с уменьшением $\sigma_{ФП}$ на 28 раз; ZnSe(0.2%Te)/ZnO:O с толщиной НК ZnO 40 нм и пленкой наностолбиками ZnO, U от 65 до 40 В с ростом $\sigma_{ФП}$ на 3 раза; ZnSe(0.2%Te)/ZnO:O,Zn с толщиной НК 27 нм ZnO и аморфной фазой 0.9 нм, а также с пленкой и щеткой наностолбиков ZnO, U от 9 до 3 В с увеличением $\sigma_{ФП}$ на 2 порядка; ZnSe(0.5%Te)/ZnO:Zn с толщиной НК 52 нм ZnO и пленкой декорированной наностолбиками ZnO, U от 20 до 7 В но это почти не повлияло на $\sigma_{ФП}$.

§4.3 Электропроводность

На рисунках 4.3÷4.6 ниже показаны температурные зависимости приповерхностной ЭП σ*(T)* в пределах 90÷390 K исходных НГС, обработанных в О среде и в парах Zn, облученных разными видами ионизирующих излучений. Измеренные температурные зависимости исходного НГС ZnSe/ZnO:O с НК ZnO 27 нм условно разделяются на три интервала температур, где наблюдаются как экспоненциальные, так и пиковые зависимости (рис. 4.3-слева).

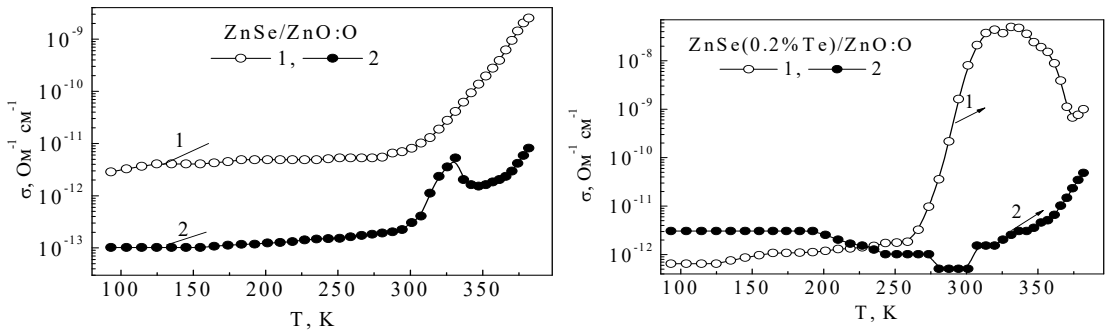


Рис. 4.3 – Температурная зависимость ЭП σ*(T)* НГС ZnSe/ZnO:O и НГП ZnSe(0.2%Te)/ZnO:O до (1) и после (2) облучения ^{60}Co гамма-квантами [262; с. 61-64]

На участке (90÷280 К) значение σ=(2.7÷5.7)·10^{-12} $Ом^{-1}см^{-1}$ с энергией активации электропереноса E_a<0.01 эВ, что характеризует прыжковую (около уровня Ферми) электронную проводимость (кр. 1). В интервале 280÷300 К наблюдается переходная область между электронной и ионной проводимостью с повышением от σ=6.7·10^{-12}÷2.7·10^{-9} $Ом^{-1}см^{-1}$ с E_a=0.95 эВ при 300÷390 К, приписываемой ионной проводимости, вероятно с вкладом ионов O^- [260; с. 212-214, 261; с. 73-74, 262; с. 61-64]. Облучение НГС ZnSe/ZnO:O ^{60}Co гамма квантами (кр. 2-слева) привело к снижению σ*(T)* в интервале 90÷390 К с σ (10^{-13}÷10^{-11}) $Ом^{-1}см^{-1}$ где наблюдалась пиковая туннельная ЭП при $T_{мак}$=330 К, E_a=0.83 эВ, с $\sigma_{мак}$=4.8·10^{-12} $Ом^{-1}см^{-1}$, а в интервале 346÷390 К происходит ионная ЭП с более высокой E_a=2.1 эВ, включая вклады ионов O^- и O_2^-, может это связано с ростом содержания О в 2 раза. ЭП НГП ZnSe(0.2%Te)/ZnO:O с более крупными размерами НК ZnO до 40 нм (рис. 4.3 справа) видно, что по сравнению с НГС ZnSe/ZnO:O в интервале 90÷260 К величина σ*(T)* снизилась на порядок до (6.5÷21)·10^{-13} $Ом^{-1}см^{-1}$ с E_a=0.01 эВ, а в области 260÷370 К наблюдалась пиковая туннельная ЭП с $T_{мак}$=328 К, E_a=0.25 эВ с $\sigma_{мак}$=4·10^{-8} $Ом^{-1}см^{-1}$, а при 370÷390 К происходит снижение ионной ЭП с σ=(14÷9)·10^{-10} $Ом^{-1}см^{-1}$ и E_a=0.71 эВ (кр. 1), что может быть связано с замещением Se на Te с образованием V_{Zn} [260; с. 212-214, 262; с. 61-64]. Гамма облучение НГП ZnSe(0.2%Te)/ZnO:O в интервале 90÷190 К привело к росту σ=3·10^{-12} $Ом^{-1}см^{-1}$, а при 190÷390 К к снижению электронной ЭП до σ=5·10^{-13} $Ом^{-1}см^{-1}$ с E_a=0.03 эВ и росту ионной ЭП до 5.6·10^{-11} $Ом^{-1}см^{-1}$ с E_a=0.47 эВ.

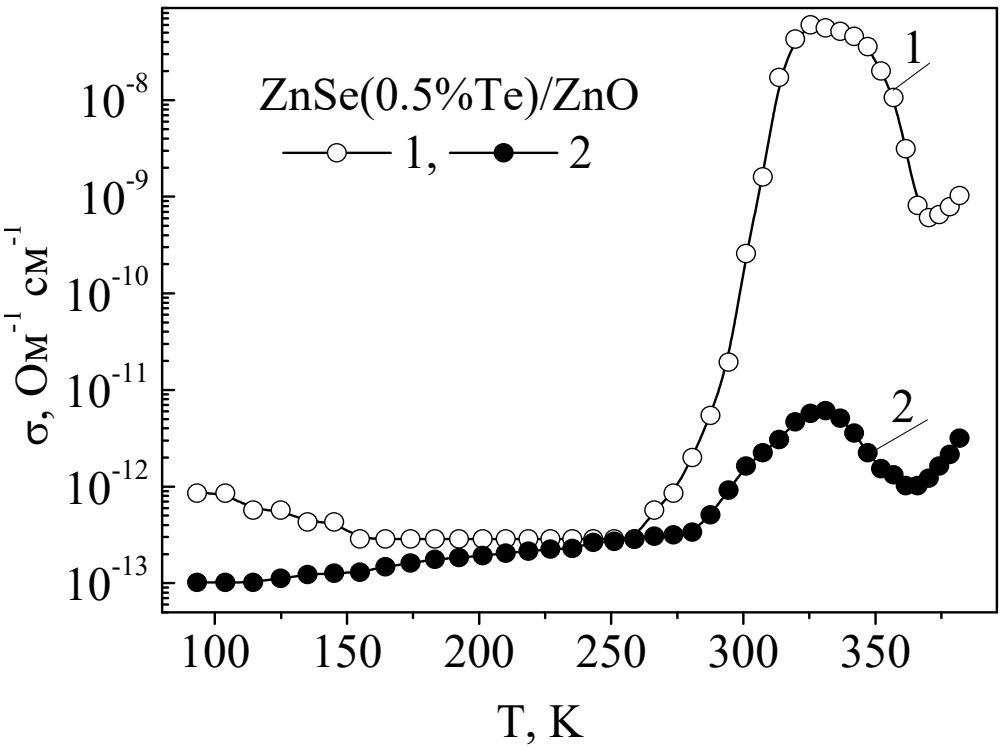


Рис. 4.4 – Температурная зависимость ЭП σ*(T)* НГС ZnSe(0.5%Te)/ZnO до и после облучения ^{60}Co гамма-квантами

Из рис. 4.4 видно, что рост примеси Te до 0.5% в НГС ZnSe(0.5%Te)/ZnO с размером НК ZnO 52 нм привел к уменьшению интервала электронной проводимости с $\sigma=(9.2\div2.9)\cdot10^{-13}$ Ом$^{-1}$см$^{-1}$ до 90÷156 К и расширению переходной области до 156÷260 К. В отличие от НГС ZnSe/ZnO:O, в области 260÷370 К происходит тоже пиковая туннельная ЭП с $\sigma_{мак}=6\cdot10^{-8}$ Ом$^{-1}$см$^{-1}$ при $T_{мак}$=337 К с E_a=0.31 эВ, а в 370÷390 К наблюдается ионная ЭП с $\sigma=(7\div18)\cdot10^{-10}$ Ом$^{-1}$см$^{-1}$ и E_a=0.61 эВ [262; с.61-64]. Гамма облучение в НГС ZnSe(0.5%Te)/ZnO при 90÷390 К привело к снижению σ*(T)* от $1.1\cdot10^{-13}$ до $3.4\cdot10^{-12}$ Ом$^{-1}$см$^{-1}$, которое до 140 К имеет E_a<0.01 эВ, в интервале 140÷363 К наблюдалась пиковая туннельная ЭП с $\sigma_{мак}=6.2\cdot10^{-12}$ Ом$^{-1}$см$^{-1}$ при $T_{мак}$=330 К, E_a=0.37 эВ, а при 363÷390 К преобладает ионная ЭП с E_a=0.94 эВ. Из табл. 4.5 видно, что в НГП ZnSe(0.2%Te)/ZnO:O с содержанием O в приповерхностном слое до 10.1% и за счет формирования наностолбиков ZnO, нет туннельной ЭП, а действуют механизмы ионной и электронной ЭП [260; с.212-214].

Таблица 4.5

Характеристики ЭП без обработки в парах Zn (90 ÷ 390 K)

Образец	Параметры	Электрон. провод.	Пиковая провод.	Ионная провод.
НГС ZnSe/ZnO:O ZnO - 27 нм Zn/Se - 0.84	T (K) σ(Ом$^{-1}$см$^{-1}$) E_a (эВ)	90÷280 (2.7÷5.7)·10^{-12} < 0.01	Нет	300÷390 7·10^{-12}÷3·10^{-9} 0.95
НГС γ-облучения	T (K) σ(Ом$^{-1}$см$^{-1}$) E_a (эВ)	90÷290 (1÷2.3)·10^{-13} < 0.02	$T_{мак}$=330 $\sigma_{мак}$=4.8·10^{-12} 0.83	346÷390 1.5·10^{-12}÷10^{-11} 2.1
НГП ZnSe(0.2%Te)/ ZnO:O 40 нм - 0.85	T (K) σ(Ом$^{-1}$см$^{-1}$) E_a (эВ)	90÷260 (6.5÷21)·10^{-13} 0.01	$T_{мак}$=328 $\sigma_{мак}$=4·10^{-8} 0.25	370÷390 (14÷9)·10^{-10} 0.71
НГП γ-облучения	T (K) σ(Ом$^{-1}$см$^{-1}$) E_a (эВ)	190÷280 (3·10^{-12}÷5·10^{-13} 0.03	-	300÷390 5.6·10^{-11} 0.47
НГС ZnSe(0.5%Te)/ ZnO 52 нм - 0.85	T (K) σ(Ом$^{-1}$см$^{-1}$) E_a (эВ)	90÷156 (9.2÷2.9)·10^{-13} 0.01	$T_{мак}$=337 $\sigma_{мак}$=6·10^{-8} 0.31	370÷390 (7÷10)·10^{-10} 0.61
НГП γ-облучения	T (K) σ(Ом$^{-1}$см$^{-1}$) E_a (эВ)	90÷140 1.1·10^{-13} < 0.01	$T_{мак}$=330 $\sigma_{мак}$=6.2·10^{-12} 0.37	363÷390 8.8·10^{-13}÷3.4·10^{-12} 0.94

На рис.4.5 слева - приведена σ*(T)* НГП ZnSe(0.2%Te)/ZnO:O,Zn ЭП, которая растет на 4 порядка в области при 90 К, чем в исходном НГП ZnSe(0.2%Te)/ZnO:O, т.е. σ=3.3·10^{-9} Ом$^{-1}$см$^{-1}$ с E_a<0.01 эВ, но с повышением температуры 180÷390 К произошел спад при $T_{мин}$=302 К, $\sigma_{мин}$=4.1·10^{-10} Ом$^{-1}$см$^{-1}$ с E_a=0.17 эВ (табл. 4.6), может это связано с повышением концентрации дефектов $V_{Zn}Te_{Se}Zn_i$ [112; с.51-58] на границе с образованием включений аморфной фазы толщиной до 0.9 нм [236; с.28-31], гамма облучение привело к снижению σ(T) на 4 порядка не зависимо от температуры в интервале 90÷210 К. С ростом температуры до 270 К σ увеличилась от 10^{-13}÷2.2·10^{-12} Ом$^{-1}$см$^{-1}$ с E_a=0.33 эВ, а в интервале 270÷370 К пиковый рост $\sigma_{мак}$=3·10^{-9} Ом$^{-1}$см$^{-1}$ при $T_{мак}$=356 К с E_a=0.57 эВ, при 370÷390 К ионная проводимость с σ=(9.9÷13)·10^{-10} Ом$^{-1}$см$^{-1}$, E_a=0.71 эВ (табл. 4.6), что вероятно связано с

движением Zn_i^+ по границам ZnSe с аморфной нанофазой ZnO толщиной до 1.2 нм, значительным ростом содержания O до 100 раз и образованием щетки наностолбиков ZnO.

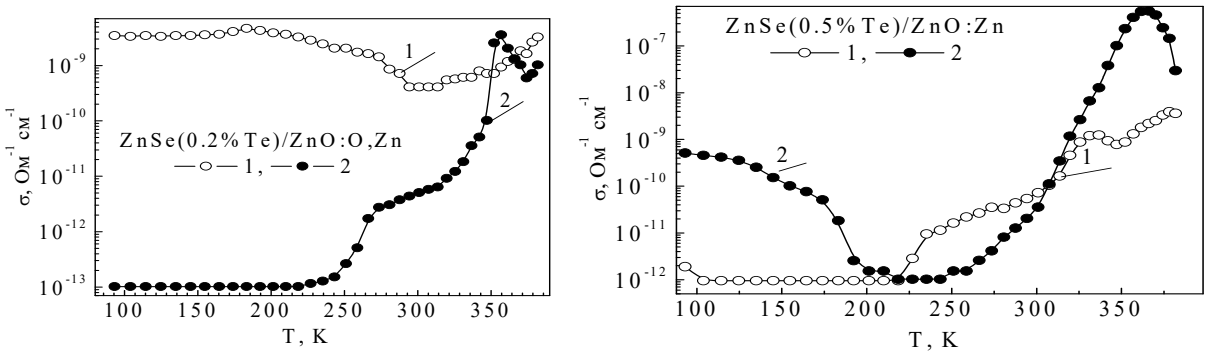


Рис. 4.5 - Температурная зависимость ЭП НГП ZnSe(0.2%Te)/ZnO:O,Zn и ZnSe(0.5%Te)/ZnO:Zn до (1) и после (2) облучения ^{60}Co гамма - квантами

Из рис. 4.5 справа видно, что величина σ(T) в НГП ZnSe(0.5%Te)/ZnO:Zn (2) с НК ZnO 52 нм, не зависит от температуры при 90÷220 К, с ростом температуры до 313 К наблюдается увеличение σ от $1.1\cdot10^{-12}\div1.4\cdot10^{-10}$ $Ом^{-1}см^{-1}$ с E_a<0.01 эВ, а до 345 К пиковая туннельная ЭП при $T_{мак}$=335 К с E_a=0.85 эВ, $\sigma_{мак}=1.3\cdot10^{-9}$ $Ом^{-1}см^{-1}$ и ионная ЭП при 345÷390 К с E_a=0.62 эВ, облучение гамма квантами при 90÷170 К привело к росту ЭП от $5.3\cdot10^{-10}\div6.6\cdot10^{-11}$ $Ом^{-1}см^{-1}$ с E_a<0.05 эВ, а нагрев до 345 К наоборот привел к пиковому спаду ЭП при $T_{мин}$=226 К, E_a=0.1 эВ, с $\sigma_{мин}=9\cdot10^{-13}$ $Ом^{-1}см^{-1}$, когда как в интервале 345÷390 К наблюдался пиковый рост при $T_{мак}$=364 К, E_a=0.62 эВ, с $\sigma_{мак}=6.2\cdot10^{-7}$ $Ом^{-1}см^{-1}$ (табл. 4.6), за счет увеличения содержания O и образования нанопленки декорированной наностолбиками ZnO.

На рис.4.6 приведена температурная зависимость ЭП НГП ZnSe/ZnO:O,Zn до (1) и после облучения ^{60}Co гамма-квантами 1.25 МэВ (2) и реакторного гамма 7 МэВ (3) в ионизованном воздухе, а также протонами 18 МэВ в вакууме (3).

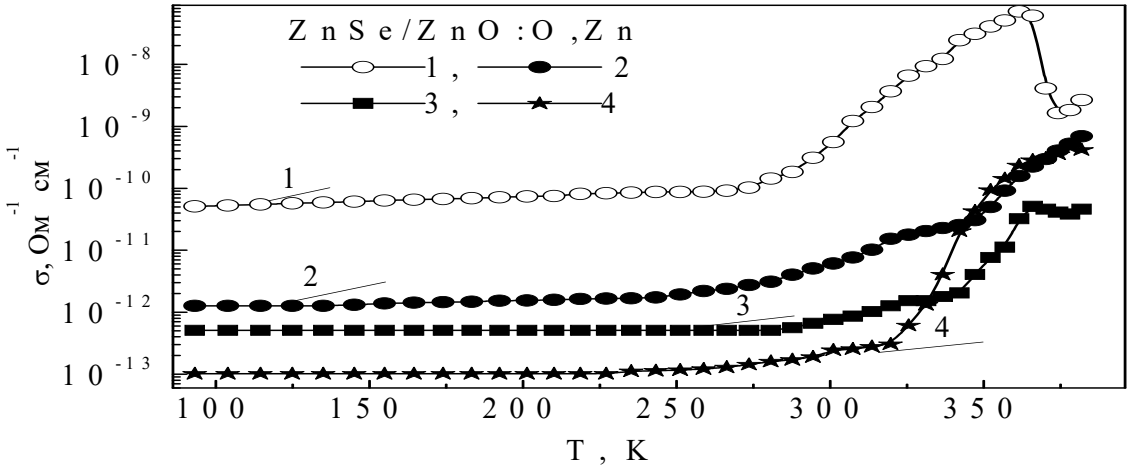


Рис. 4.6 Температурная зависимость ЭП НГП ZnSe/ZnO:O,Zn до (1) и после гамма облучения ^{60}Co (2) и реакторного (3) в ионизованном воздухе, протонами в вакууме (3)

Видно, что в необлученном НГП ZnSe/ZnO:O,Zn (кр. 1) с НК ZnO 27 нм величина ЭП в интервале 90÷270 К имеет $\sigma=(5\div9.8)\cdot10^{-11}$ Ом$^{-1}$см$^{-1}$ с E_a<0.01 эВ, а в 270÷370 К наблюдается пиковая туннельная ЭП при $T_{мак}$=363 К, E_a=0.52 эВ с $\sigma_{мак}=6.6\cdot10^{-8}$ Ом$^{-1}$см$^{-1}$, и ионная ЭП при 370÷390 К, E_a=0.91 эВ с $\sigma=(3.4\div3.1)\cdot10^{-9}$ Ом$^{-1}$см$^{-1}$, может быть это связано вклад O^-и Zn^+ [261; с.73-74]. Облучения гамма квантами НГП ZnSe/ZnO:O,Zn (кр. 2) при 90÷250 К привело к снижению ЭП от $1.2\div1.9\cdot10^{-12}$ Ом$^{-1}$см$^{-1}$ с E_a<0.02 эВ, далее наблюдалось разрушение пиковой туннельной ЭП, но при этом расширился интервал ионной проводимости от 250÷390 К с $\sigma=7.8\cdot10^{-10}$ Ом$^{-1}$см$^{-1}$, E_a=2.1 эВ (табл. 4.6), что связано с ростом интенсивности рефлекса НК ZnO более 2 раз по РГФА, образованием тонкой пленки ZnO (см. микрофотографии СЭМ), ростом содержания О в 2 раза по определению локального состава на EDS за счет вклада O^- и O_3. Реакторное гамма облучение привело к снижению σ(T) в интервале 90÷280 К, независимость от температуры с $5.4\cdot10^{-13}$ Ом$^{-1}\cdot$см$^{-1}$, рост до 340 К привел к увеличению $\sigma=2\cdot10^{-12}$ Ом$^{-1}\cdot$см$^{-1}$ с E_a=0.18, далее наблюдалась пиковая туннельная ЭП при $T_{мак}$=365 К, с $\sigma_{мак}=4.9\cdot10^{-11}$ Ом$^{-1}\cdot$см$^{-1}$, E_a=1.8 эВ, и ионная проводимость от 380÷390 К с $\sigma=4.2\div5.2\cdot10^{-11}$ Ом$^{-1}$см$^{-1}$, E_a=0.91 эВ.

Таблица 4.6

Характеристики ЭП НГП обработанных в парах Zn (90÷390 K)

Образец	Параметры	Электрон. провод.	Пиковая провод.	Ионная провод.
ZnSe(0.2%Te)/ ZnO:O,Zn 40 нм	T (K) σ ($Ом^{-1}см^{-1}$) E_a (эВ)	90÷180 $(3.3÷4.2)\cdot10^{-9}$ < 0.01	$T_{мин}$=302 $\sigma_{мин}=4.1\cdot10^{-10}$ 0.17	-
γ-облучения	T (K) σ($Ом^{-1}см^{-1}$) E_a (эВ)	210÷270 $10^{-13}÷2.2\cdot10^{-12}$ 0.33	$T_{мак}$=356 $\sigma_{мак}=3\cdot10^{-9}$ 0.57	370÷390 $(9.9÷13)\cdot10^{-10}$ 0.71
ZnSe(0.5%Te)/ ZnO:Zn 52 нм	T (K) σ($Ом^{-1}см^{-1}$) E_a (эВ)	220÷313 $1.1\cdot10^{-12}÷1.4\cdot10^{-10}$ <0.01	$T_{мак}$=335 $\sigma_{мак}=1.3\cdot10^{-9}$ 0.85	345÷390 $8.6\cdot10^{-10}÷4.2\cdot10^{-9}$ 0.62
γ-облучения	T (K) σ($Ом^{-1}см^{-1}$) E_a (эВ)	90÷170 $5.3\cdot10^{-10}÷6.6\cdot10^{-11}$ 0.05 эВ	$T_{мин}$=226 $\sigma_{мин}=9\cdot10^{-13}$ 0.1	$T_{мак}$=364 $\sigma_{мак}=6.2\cdot10^{-7}$ 0.62
ZnSe/ZnO:O,Zn ZnO - 27 нм	T (K) σ($Ом^{-1}см^{-1}$) E_a (эВ)	90÷270 $(5÷9.8)\cdot10^{-11}$ < 0.01	$T_{мак}$=363 $\sigma_{мак}=6.6\cdot10^{-8}$ 0.52	370÷390 $3.4\cdot10^{-9}÷3.1\cdot10^{-9}$ 0.91
γ-облучение	T (K) σ($Ом^{-1}см^{-1}$) E_a (эВ)	90÷250 $(1.2÷1.9)\cdot10^{-12}$ <0.02		250÷390 $7.8\cdot10^{-10}$ 2.1
Реакторное γ-облучение	T (K) σ($Ом^{-1}см^{-1}$) E_a (эВ)	280÷340 $5.4\cdot10^{-13}÷2\cdot10^{-12}$ 0.18	$T_{мак}$=365 $\sigma_{мак}=4.9\cdot10^{-11}$ 1.8	380-390 $(4.2÷5.2)\cdot10^{-11}$ 0.91
Протонное облучение	T (K) σ($Ом^{-1}см^{-1}$) E_a (эВ)	228-320 $9.8\cdot10^{-14}÷3.5\cdot10^{-13}$ <0.01	-	320-360 $2.4\cdot10^{-10}$ 2.14

Значительный рост E_a=1.8 эВ в пиковой туннельной области в НГП ZnSe/ZnO:O,Zn после реакторного гамма излучения 7 МэВ, может связанно с распылением ZnO нанофазы, за счет вклада O^- и O_3. После облучения протонами 18 МэВ тоже наблюдался спад σ(T) на 3 порядка, независимость от температуры при 90÷228 К с $9.8\cdot10^{-14}$ $Ом^{-1}см^{-1}$, а рост до 320 К привел к увеличению $\sigma=3.5\cdot10^{-13}$ $Ом^{-1}см^{-1}$ с E_a<0.01 эВ, и в области ионной проводимости от 320÷390 К росту до $\sigma=2.4\cdot10^{-10}$ $Ом^{-1}см^{-1}$ с E_a=2.14 эВ. Рост E_a в 1.2 раза в области ионной проводимости НГП ZnSe/ZnO:O,Zn после облучения протонами в вакууме обусловлен разрушением ZnO нанокристаллитов и тонкой пленки при очистке приповерхностного слоя.

Выводы по главе IV

Облучение НГП ZnSe(0.2%Te)/ZnO:O потоком реакторных гамма квантов $3.3 \cdot 10^{17}$ $см^{-2}$ привело к значительному снижению запирающего напряжения до 1 В, а ZnSe(0.2%Te)/ZnO:O,Zn и фото-ВАХ как у проводников. Обнаружен рост фотопроводимости до 4 порядка в обоих НГП.

Воздействие ^{60}Co 1.25 МэВ гамма облучения на НГП ZnSe(0.2%Te)/ZnO:O привело к росту содержания O до 10.1% и формированию наностолбиков ZnO, в результате изчезла туннельная электропроводность; в ZnSe(0.2%Te)/ZnO:O,Zn наблюдалась пиковая туннельная проводимость при $T_{мак}$=356 К, $\sigma_{мак}=3 \cdot 10^{-9}$ $Ом^{-1}см^{-1}$ с E_a=0.57, что связано с образованием устойчивых ассоциатов $V_{Zn}Te_{Se}Zn_i$ на планарных интерфейсах с размерами ZnO нанокристаллитов 40 нм и аморфной нанофазы 1.2 нм, а также щетки наностолбиков ZnO с поперечными размерами до 400 нм; В ZnSe(0.5%Te)/ZnO:Zn с нанокристаллитами ZnO размерами 52 нм наблюдался как пиковый спад ЭП при $T_{мин}$=226 К, E_a=0.1 эВ, с $\sigma_{мин}=9 \cdot 10^{-13}$ $Ом^{-1}см^{-1}$ в интервале 170÷345 К, так и пиковый рост при $T_{мак}$=364 К, E_a=0.62 эВ, с $\sigma_{мак}=6.2 \cdot 10^{-7}$ $Ом^{-1}см^{-1}$ в 345÷390 К, оба связанные с ростом концентрации ассоциатов $V_{Zn}Te_{Se}Zn_i$ и образованием нанопленки ZnO, декорированной наностолбиками с поперечными размерами 400 нм; ZnSe/ZnO:O,Zn с плоской пленкой ZnO разрушило пиковую туннельную ЭП, за счет вклада O^- и O_3, реакторное гамма облучение до 7 МэВ формировало пиковую туннельную ЭП при $T_{мак}$=365 К, с $\sigma_{мак}=4.9 \cdot 10^{-11}$ $Ом^{-1}см^{-1}$, E_a=1.8 эВ, за счет вклада O^- и O_3, а облучения протонами 18 МэВ в вакууме тоже разрушило пиковую туннельную ЭП с значительным ростом энергии активации до 2.14 эВ ионной проводимости из-за разрушения приповерхностного слоя ZnO.

V. ЭЛЕКТРО-ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОГЕТЕРОСТРУКТУР ZnSe-ZnO:O, ZnSe(0.2-0.5%Te)-ZnO И НАНОГЕТЕРОПЕРЕХОДОВ ZnSe-ZnO:O,Zn, ZnSe(0.2-0.5%Te)-ZnO:O,Zn ДО И ПОСЛЕ ОБЛУЧЕНИЙ

§ 5.1. Спектры оптического поглощения, отражения и пропускания

Здесь приводятся результаты экспериментальных исследований спектров ОП НГС ZnSe/ZnO:O, ZnSe(0.2/0.5%Te)-ZnO и НГП ZnSe/ZnO:O,Zn, ZnSe(0.2-0.5%Te)/ZnO:O,Zn до и после воздействия различных видов ионизирующих излучений, а также расчетов концентрации электронов (N_e) по формуле Смакулы (см. Гл. 2) [231; с.140-170]. Теоретические исследования показали [113; с.908-916], что в широкозонном монокристалле ZnSe с E_g=2.7 эВ создаются РУ в зоне проводимости с учетом температуры в последовательности $A_{1,3c}$, Γ_{6v}, $L_{1,3}$, M_{4V} и др, где прямозонный переход находится в Γ-точке. Экситонная ФЛ ZnO наблюдалась в виде узкой полосы около $\lambda_{мак}$=383 нм (3.23 эВ), которая возникает либо при рекомбинации взаимодействующих свободных экситонов, либо при рекомбинации *e-h* плазмы [72; с.1274-1279, 85; с.1054-1059]. Пленки ZnO выращенные на подложке Al_2O_3 имели N_e=8.27·10^{16} $см^{-3}$ [87; с.545-550], а в ZnO *p*-типа концентрация дырок 10^{15}-10^{17} $см^{-3}$ [89; с.1299-1305]. Спектр ФЛ кристаллов *n*-ZnSe отожженных в вакууме и в парах Zn имел две узкие полосы А (443 нм 2.799 эВ) и В (458 нм, 2.707 эВ) [125; с.178-182]. Материалы ZnSe:N *p*-типа имели высокую n~10^{18} $см^{-3}$ [193; с.13-16]. На рис. 5.1 приведены спектры ОП–D(λ) чистых НГС ZnSe-ZnO (А), обработанных в окислительной среде, и НГП ZnSe(0.2%Te)/ZnO:O (В) до (кр. 1) и после облучений гамма квантами ^{60}Co 1.25 МэВ (кр. 2) и реакторного гамма излучения до 7 МэВ (кр. 3). Все полученные кривые воспроизводимы с погрешностью по Δλ=1 нм, как описано в Главе 2. Видно, что в НГС ZnSe-ZnO:O с толщиной 27 нм НК ZnO и тонкой пленки (по РСА) и поперечным

размером до 400 нм (по СЭМ) максимальная D достигалась до 1.62, при E_g=2.58 эВ (480 нм) с N_e=1.26·10^{16} см$^{-3}$, облучение γ-квантами 1.25 МэВ в (кр. 2) привело к образованию пяти РУ Γ_{6v} - 5.76 эВ (215 нм), $L_{1,3v}$ (255 нм), Zn_i (370 нм), O_{Se} (395 нм), X - 2.72 эВ (455 нм) с ростом N_e=6.07·10^{16} см$^{-3}$ и E_g на 0.02 эВ E_g-2.6 эВ [241; с.61-68], а после реакторного γ-облучения до 7 МэВ потоком 3.3·10^{15} см$^{-2}$ E_g снизилась на 0.06 эВ, что соответствует энергии связи экситона ZnO [63; с.658-663, 64; с.1605-1612, 85; с.1054-1059], но рост потока γ-реактора до 3.3·10^{17} см$^{-2}$ (кр. 3) сформировал расщепленные Γ_{6v} - 6.04 эВ, M_{4V} - 5.16 эВ и узкие РУ - Zn_i (365 нм), O_{Se} (390 нм), с увеличением E_g на 0.02 эВ и N_e достигала самого высокого значения 2.75·10^{17} см$^{-3}$, за счет за счет вклада ионов озона O^3 в столбики ZnO [250; с.44-46, 251; с.31-32, 252; с.182]. Облучение протонами привело к формированию трех РУ, отчетливо различающихся узкими пиками, включая $L_{1,3v}$ - 4.85 эВ (255 нм), Zn_i - 3.39 эВ (365 нм) и O_{Se} - 3.17 эВ (390 нм). Энергии РУ и суммарная концентрация фото-электронов, определенная из ОП, согласуются со значениями в [85; с. 1054-1059, 71; с. 1254-1259, 113; с.908-916] и [63; с.658-663, 73; с.1476-1780]. Образование РУ, свидетельствует о формировании фото-ППС (см. рис. 4.1). В работе [198; с.776-778] показано, что при воздействии мощным импульсным лазером, количество полос в спектре ФП ZnSe зависит от n-концентрации примеси, где при росте n до 10^{16} см$^{-3}$ происходит увеличение E_g от 2.670 до 2.557 эВ. В нашем случае E_g смещается от 2.6 до 2.52 эВ. Все эти облучения в ZnSe-ZnO:O вызвали уменьшение рассеяния света делокализованными носителями в области 500-1100 нм (запрещенной зоны), что согласуется с наблюдаемым снижением сопротивления (глава 4). Экспериментальные значения РУ Γ_{6v} - 5.76 эВ, $L_{1,3v}$ - 4.85 эВ, Zn_i - 3.39 эВ, O_{Se} - 3.17 эВ и X=2.72 эВ, полученные из спектров поглощения, хорошо согласуются с расчетами спектрами поглощения нанопроволок ZnO длиной 1-2 нм на основе расширенного метода функционала плотности в приближении локальной плотности с параметром Хаббарда, учитывающим электронные корреляции [253; с.300-340]. Представляло интерес выяснить

влияние анионной примеси Te на создание РУ в зоне проводимости и оптических переходов.

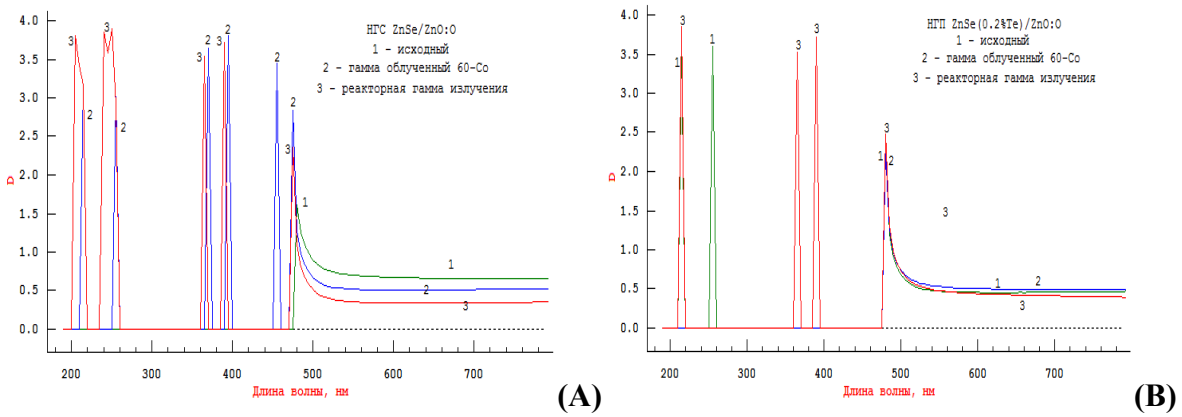


Рис. 5.1. Спектры ОП указанных НГС ZnSe/ZnO:O (A) и НГП ZnSe(0.2%Te)/ZnO:O (B) до (1) и после гамма облучений в источнике ^{60}Co (2) и в реакторе (3) [241; с.61-68].

Из рис 5.1 (B) и из табл. 5.1 видно, что легирование Te НГП ZnSe(0.2%Te)/ZnO:O, привело к формированию РУ Γ_{6v} и $L_{1,3v}$, а также росту N_e на 3.5 раз т.е до $4.38\cdot10^{16}$ см$^{-3}$, согласно оценкам в главе 3, этот образец имел НК ZnO до 40 нм, облучение γ-квантами ^{60}Co (кр.2) разрушило эти РУ, это может связано с формированием светоизлучающей ППС с ростом содержания O=10.1%, образованием наностолбиков ZnO и разрушением туннельной ЭП. Гамма-излучение реактора потоком $3.3\cdot10^{15}$ см$^{-2}$ в присутствии O_3 разрушило уровень $L_{1.3v}$, но создало уровни Zn_i и O_{Se} в НГП ZnSe(0.2%Te)/ZnO:O, а при росте потока до $6.6\cdot10^{16}$ см$^{-2}$ наоборот РУ Zn_i и O_{Se} разрушились, а $L_{1.3v}$ уровень восстановился и сохранился до $3.3\cdot10^{17}$ см$^{-2}$, может с этим связано увеличение $\sigma_{ФП}$ на 3 порядка и рост крутизны фото–ВАХ, хотя N_e и снижается. Такое поведение можно объяснить, если приписать $L_{1.3v}$ уровень молекулярному центру ZnO, который образуется из объединения Zn_i и O_{Se} или распадается на Zn_i и O_{Se}. Видно, что облучения протонами, γ-квантами ^{60}Co и реактора, не смещает E_g=2.58 эВ что согласуется с сохранением ППС [244; с.178, 250; с.44-46, 251; с.31-32, 252; с.182, 254; с.238-241].

Таблица 5.1

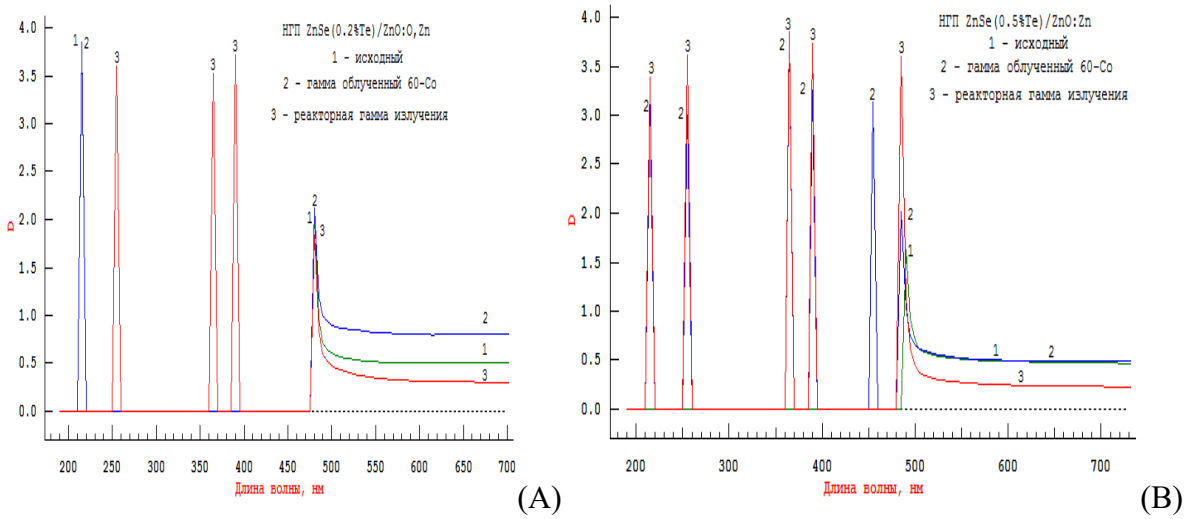
Энергии (эВ) и ОП (D) РУ и расчеты N_e в НГС ZnSe/ZnO:O (A) и НГП ZnSe(0.2%Te) /ZnO:O (B) до и после облучении

A (необлученный)	γ-^{60}Co 10^8 Р 1.25 МэВ	γ-реак. $3.3\cdot10^{17}$ см$^{-2}$ 7 Мэв
	Γ_{6v}–5.76 эВ-3.16 $N_{\Gamma_{6V}}=2.01\cdot10^{16}$ см$^{-3}$	Γ_{6v}-6.04 эВ-3.8 $N_{\Gamma_{6V}}=16\cdot10^{16}$ см$^{-3}$
		M_{4V}-5.16 эВ-3.85 $N_{M_{4V}}=9.6\cdot10^{16}$ см$^{-3}$
	$L_{1.3v}$–4.85 эВ–3.01 $N_{L_{1,3V}}=1.38\cdot10^{16}$ см$^{-3}$	-
	Zn_i-3.34 эВ–3.65 $N_{Zn_i}=0.9\cdot10^{16}$ см$^{-3}$	Zn_i-3.39 эВ-3.53 $N_{Zn_i}=0.7\cdot10^{16}$ см$^{-3}$-
	O_{Se}–3.13 эВ–3.8 $N_{O_{Se}}=0.75\cdot10^{16}$ см$^{-3}$	O_{Se}-3.17 эВ-3.72 $N_{O_{Se}}=0.74\cdot10^{16}$ см$^{-3}$
	X-2.72 эВ–3.44 $N_x=0.4\cdot10^{16}$ см$^{-3}$	-
E_g=2.58 Эв-1.62 $N_{E_g}=1.26\cdot10^{16}$ см$^{-3}$	E_g-2.6 эВ–2.83 $N_{E_g}=0.63\cdot10^{16}$ см$^{-3}$	E_g-2.6 эВ-2.36 $N_{E_g}=0.44\cdot10^{16}$ см$^{-3}$
$N_e=1.26\cdot10^{16}$ см$^{-3}$	$N_e=6.07\cdot10^{16}$ см$^{-3}$	$N_e=2.75\cdot10^{17}$ см$^{-3}$
B (необлученный)	γ-^{60}Co 10^8 Р	γ-реак. $3.3\cdot10^{15}$ см$^{-2}$
Γ_{6v}-5.76 эВ-3.54 $N_{\Gamma_{6V}}=2.25\cdot10^{16}$ см$^{-3}$		Γ_{6v}-5.76 эВ-3.85 $N_{\Gamma_{6V}}=2.45\cdot10^{16}$ см$^{-3}$
$L_{1,3v}$-4.85 эВ-3.6 $N_{L_{4,3V}}=1.65\cdot10^{16}$ см$^{-3}$		-
		Zn_i-3.39 эВ-3.52 $N_{Zn_i}=0.7\cdot10^{16}$ см$^{-3}$
		O_{Se}-3.17 эВ-3.72 $N_{O_{Se}}=0.74\cdot10^{16}$ см$^{-3}$
E_g-2.58 эВ-2.33 $N_{E_g}=0.5\cdot10^{16}$ см$^{-3}$	E_g-2.58 эВ–2.24 $N_{E_g}=0.46\cdot10^{16}$ см$^{-3}$	E_g-2.58 эВ-2.48 $N_{E_g}=0.51\cdot10^{16}$ см$^{-3}$
N_e= $4.38\cdot10^{16}$ см$^{-3}$	$N_e=0.46\cdot10^{16}$ см$^{-3}$	N_e= $4.4\cdot10^{16}$ см$^{-3}$

Легирование до 0.5%Te НГС ZnSe(0.5%Te)/ZnO привело к снижению E_g до 2.55 эВ на 0.03 эВ. Ниже на рис. 5.2. приведено спектры ОП НГП ZnSe(0.2%Te)/ZnO:O,Zn (A) и ZnSe(0.5%Te)/ZnO:Zn (B) до (1) и после (2) облучений. Видно, что НГП ZnSe(0.2%Te)/ZnO:O,Zn имел только Γ_{6v} РУ и

E_g=2.58 эВ с N_e до $2.8\cdot10^{16}$ см$^{-3}$. Облучения γ-квантами ^{60}Co привело к росту N_e~$3\cdot10^{16}$ см$^{-3}$ и в рассеяния света делокализованными носителями в области 500÷1100 нм [247; с.221-222]. Видимо при облучении происходит диффузия катионов с поверхности вглубь, и в результате уровень Ферми повышается, образуются приповерхностные донорные состояния, служащие местами роста толщины нанокластеров ZnSe (глава 3-диффузные полосы на рентгенограммах и снимки на СЭМ). Оптическое поглощение таких 0-размерных квантовых точек характеризуется очень узкими и интенсивными резонансами в УФ области спектра из-за большой силы осциллятора и уменьшения числа возможных переходов (квантовых ограничений) [253; с.400-440]. После облучения НГП ZnSe(0.2%Te)/ZnO:O,Zn гамма-квантами реактора потоком $3.3\cdot10^{15}$ см$^{-2}$ произошло разрушение РУ Γ_{6v}, но при этом сформировались несколько РУ - $L_{1,3v}$, Zn_i и O_{Se} [259; с.1-4] с ростом N_e в 1.3 раза т.е. до $3.68\cdot10^{16}$ см$^{-3}$, за счет вклада ионов O и O_3. Увеличение потока гамма реактора до $6.6\cdot10^{16}$ см$^{-2}$ привело к разрушению РУ Zn_i и O_{Se}, но при этом формировалось X – 2.72 эВ, когда как рост потока до $3.3\cdot10^{17}$ см$^{-2}$ разрушила все РУ соответственно снизилась N_e, но это привело к значительному росту крутизны фото-ВАХ и $\sigma_{ФП}$ на 4 порядка (рис. 5.2 и табл. 5.2) [250; с.44-46], за счет рост концентрации вклада ионов O_2 и O^3. При облучении протонами флюенсом $5\cdot10^{14}$ см$^{-2}$ наблюдалось формирования РУ $L_{1.3v}$, Zn_i и O_{Se} с ростом N_e=$3.23\cdot10^{16}$ см$^{-3}$, когда как рост до 10^{15} см$^{-2}$ сохранил РУ $L_{1.3v}$ с снижением N_e=$2.29\cdot10^{16}$ см$^{-3}$.

Из рис. 5.2 (В) из табл. 5.1 и 5.2 видно, что ТО в парах Zn НГП ZnSe(0.5%Te)/ZnO:Zn имела E_g=2.52 эВ с N_e=$0.33\cdot10^{16}$ см$^{-3}$, по сравнение с НГС ZnSe/ZnO:O, НГП ZnSe(0.2%Te)/ZnO:O,Zn E_g смещается на 0.06 эВ может это связанно с легированием изовалентным примесью Te до 0.5% или более крупными НК ZnO до 52 нм, тонкой пленкой ZnO, столбиками с поперечным размером до 400 нм, что согласуется с энергией связи ZnO [73; с.1476-1480].



(A) (B)

Рис. 5.2. Спектры ОП НГП ZnSe(0.2%Te)/ZnO:O,Zn и ZnSe(0.5%Te)/ZnO:Zn до (1) и после (2) облучений [251; с.31-32, 252; с.182].

В ZnSe *p*-типа, легированных примесями Cd, Mg, Be, S, Te, Ga, Cl, оценена энергия миграции Zn_i 0.6-0.7 эВ с концентрацией носителей $n=2\cdot10^{18}$ $см^{-3}$ [193; с.13-16]. В работах [111; с.815-818, 112; с.1171-1174] описаны оптические свойства ZnSe, легированных Cr и Co, при температурах 77 и 293 К. Было показано, что по мере увеличения степени катионного легирования Co кристаллов ZnSe край поглощения E_g смещается от 2.76 до 2.30 эВ, что свидетельствует об образовании твердого раствора $Zn_{1-x}Co_xSe$ [111; с.815-818]. В нашем случае анионное легирование ZnSe/ZnO привело к смещению E_g от 2.58 до 2.52 эВ. Также в работе [60; с.349-356] показано, что размеры НЧ от 40 до 50 нм зависят от E_g материала. Согласно [115; с.174-179] для ZnS-ZnSe, в отсутствии O-центров E_g сдвигается в коротковолновую сторону и увеличивается пропускание в полосе прозрачности, а присутствие O в ZnS(O)-ZnSe(O) уменьшает пропускание в полосе прозрачности за счет рассеяния света на скоплениях включений O в кристаллах.

Таблица 5.2

Энергии (эВ) и ОП (D) уровней и расчеты N_e в НГП ZnSe(0.2%Te)/ZnO:O,Zn (A) и ZnSe(0.5%Te)/ZnO:Zn (B) до и после облучений

A (необлуч.)	γ-облучения ^{60}Co	γ-реак. $3.3\cdot10^{15}$ см$^{-2}$
Γ_{6v}-5.76 эВ-3.84 $N_{\Gamma_{6V}}=2.44\cdot10^{16}$ см$^{-3}$	Γ_{6v}-5.76 эВ -3.85 $N_{\Gamma_{6V}}=2.45\cdot10^{16}$ см$^{-3}$	-
-	-	$L_{1.3v}$-4.85 эВ–3.59 $N_{\Gamma_{6V}}=1.77\cdot10^{16}$ см$^{-3}$
-	-	Zn_i–3.39 эВ–3.52 $N_{Zn_i}=0.9\cdot10^{16}$ см$^{-3}$
-	-	O_{Se}-3.17 эВ–3.72 $N_{O_{Se}}=0.74\cdot10^{16}$ см$^{-3}$
E_g-2.58 эВ-2.07 $N_{E_g}=0.34\cdot10^{16}$ см$^{-3}$	E_g-2.58 эВ-2.12 $N_{E_g}=0.52\cdot10^{16}$ см$^{-3}$	E_g-2.58 эВ-1.83 $N_{E_g}=0.3\cdot10^{16}$ см$^{-3}$
$N_e=2.78\cdot10^{16}$ см$^{-3}$	$N_e=2.97\cdot10^{16}$ см$^{-3}$	$N_e=3.68\cdot10^{16}$ см$^{-3}$
B (необлуч.)	γ-облучения ^{60}Co	γ-реак. $3.3\cdot10^{17}$ см$^{-2}$
	Γ_{6v}-5.76 эВ-3.15 $N_{\Gamma_{6V}}=2\cdot10^{16}$ см$^{-3}$	Γ_{6v}–5.76 эВ–3.39 $N_{\Gamma_{6V}}=2.16\cdot10^{16}$ см$^{-3}$
-	$L_{1.3v}$-4.85 эВ-3 $N_{L_{1,3V}}=1.4\cdot10^{16}$ см$^{-3}$	$L_{1.3v}$–4.85 эВ–3.62 $N_{L_{1,3V}}=1.78\cdot10^{16}$ см$^{-3}$
-	Zn_i-3.39 эВ-3.82 $N_{Zn_i}=0.97\cdot10^{16}$ см$^{-3}$	Zn_i–3.39 эВ–3.84 $N_{Zn_i}=0.76\cdot10^{16}$ см$^{-3}$
-	O_{Se}-3.17 эВ-3.25 $N_{O_{Se}}=0.8\cdot10^{16}$ см$^{-3}$	O_{Se}-3.17 эВ–3.73 $N_{O_{Se}}=0.74\cdot10^{16}$ см$^{-3}$
-	X-2.72 эВ-3.13 $N_x=0.36\cdot10^{16}$ см$^{-3}$	
E_g-2.52 эВ-1.63 $N_{E_g}=0.33\cdot10^{16}$ см$^{-3}$	E_g-2.55 эВ-2.01 $N_{E_g}=0.28\cdot10^{16}$ см$^{-3}$	E_g-2.55 эВ–3.6 $N_{E_g}=0.44\cdot10^{16}$ см$^{-3}$
$N_e=0.33\cdot10^{16}$ см$^{-3}$	$N_e=5.81\cdot10^{16}$ см$^{-3}$	$N_e=5.88\cdot10^{16}$ см$^{-3}$

Однако в нашем случае выходит наоборот, значит O не в виде центров замещения Se, а в виде фазы ZnO. Облучения ^{60}Co γ-квантами НГП ZnSe(0.5%Te)/ZnO:Zn привело к созданию РУ Γ_{6v}, $L_{1,3v}$, Zn_i, O_{Se} и X с увеличением $N_e=5.81\cdot10^{16}$ см$^{-3}$ и смещением $E_g=2.52$ эВ на 0.3 эВ, может быть это связано с ростом интенсивности рефлекса (002) НК ZnO и

формированием нанопленки декорированной наностолбиками ZnO, реакторное гамма облучение потоком $3.3 \cdot 10^{17}$ $см^{-2}$ привело к разрушению только РУ *X*-2.72 эВ, но при этом значительно выросло ОП-D при E_g-2.55 эВ до 3.6, что привело к росту $N_e=5.88 \cdot 10^{16}$ $см^{-3}$, что связано с вкладом O и O_3. В монокристаллах ZnSe с ориентацией в плоскости (110) значения $N_e=1 \div 5 \cdot 10^{17}$ $см^{-3}$ [12; с.1-5].

Далее на рис. 5.3 приведены СП НГП ZnSe/ZnO:O,Zn с толщиной НК 27 нм и тонкой пленкой ZnO на грани со светлыми линиями, до и после гамма облучения разными энергиями 1.25 МэВ ^{60}Co и 7 МэВ в реакторе.

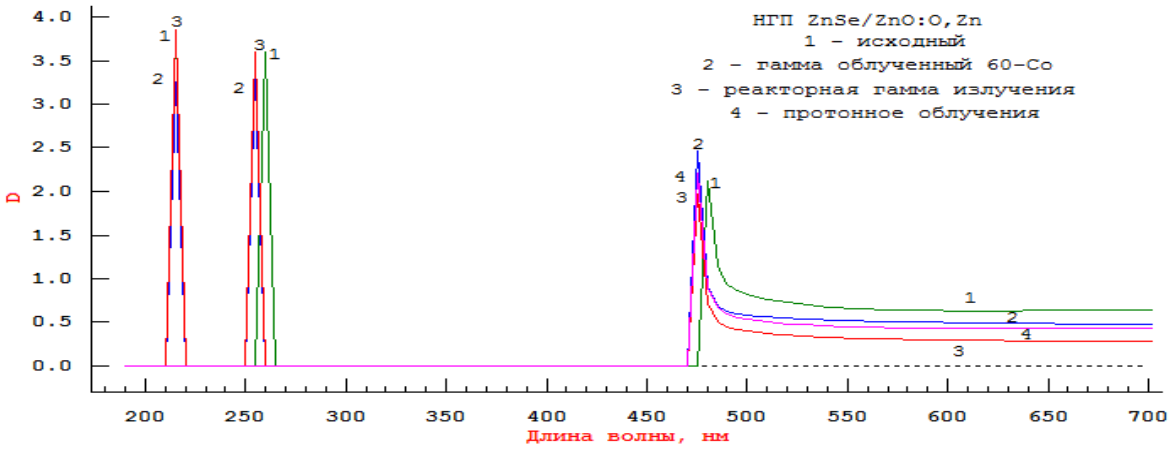


Рис. 5.3 Спектры ОП НГП ZnSe/ZnO:O,Zn до (1) и после гамма ^{60}Co 1.25 МэВ (2) и реакторная гамма излучения 7 МэВ [251; с.31-32, 252; с.182]

Видно, что исходный НГП имел РУ Γ_{6v} и $L_{1.3v}$ с $N_e=4.83 \cdot 10^{16}$ $см^{-3}$ и E_g - 2.58 эВ с ОП до 2.11, ^{60}Co гамма облучение привело к росту E_g до 2.6 эВ и ОП до 2.45, формированию тонкой пленки ZnO. Реакторное гамма облучение привело к снижению ОП до 1.96, а облучение протонами в вакууме привело к разрушению РУ и значительному снижению $N_e=0.36 \cdot 10^{16}$ $см^{-3}$, за счет разрушения приповерхностного слоя, эти виды излучений привели к его распылению и снижению размера НК ZnO, а тонкая пленка ZnO разрушилась. Следует отметить что, формированные РУ НГП ZnSe/ZnO:O,Zn после облучения не зависимо от энергии гамма-квантов сохраняются, за счет

присутствия ионов атмосферного О. Все виды облучения привели к снижению рассеяния света делокализованными носителями в области 500÷1100 нм. Авторами [198; с.776-778] показано, что при воздействии имульсами мощного лазера на ZnSe в спектре ФП происходит смещение полосы E_g от 2.670 эВ до 2.557 эВ с ростом концентрации примеси до 10^{16} $см^{-3}$. В нашем случае разные облучения НГС ZnSe/ZnO:O и НГП ZnSe(0.5%Te)/ZnO:O,Zn тоже привели к росту N_e до $2.75 \cdot 10^{17}$ $см^{-3}$ и смещению E_g от 2.52 эВ до 2.6 эВ после ^{60}Co гамма облучения, за счет накопления точечных радиационных дефектов.

Таблица 5.3

Энергии (эВ) и ОП (D) уровней и расчеты N_e в НГП ZnSe/ZnO:O,Zn до и после разных видов облучений

Необлученный	γ-облучения ^{60}Co	γ-реак. $6.6 \cdot 10^{18}$ $см^{-2}$	Протон 10^{15} $см^{-2}$
Γ_{6v}-5.76 эВ-3.84 $N_{\Gamma_{6V}}=2.63 \cdot 10^{16}$ $см^{-3}$	Γ_{6v}-5.76 эВ-3.26 $N_{\Gamma_{6V}}=2.23 \cdot 10^{16}$ $см^{-3}$	Γ_{6v}-5.76 эВ-3.85 $N_{\Gamma_{6V}}=2.26 \cdot 10^{16}$ $см^{-3}$	-
$L_{1,3v}$-4.76 эВ-3.6 $N_{L_{1,3V}}=1.77 \cdot 10^{16}$ $см^{-3}$	$L_{1,3v}$-4.85 эВ-3.31 $N_{L_{1,3V}}=1.47 \cdot 10^{16}$ $см^{-3}$	$L_{1,3v}$-4.85 эВ-3.6 $N_{L_{1,3V}}=1.42 \cdot 10^{16}$ $см^{-3}$	-
E_g-2.58 эВ-2.11 $N_{E_g}=0.43 \cdot 10^{16}$ $см^{-3}$	E_g-2.6 эВ-2.45 $N_{E_g}=0.4 \cdot 10^{16}$ $см^{-3}$	E_g-2.6 эВ-1.96 $N_{E_g}=0.32 \cdot 10^{16}$ $см^{-3}$	E_g–2.6 эВ–2.21 $N_{E_g}=0.36 \cdot 10^{15}$ $см^{-3}$
$N_e=4.83 \cdot 10^{16}$ $см^{-3}$	$N_e=4.1 \cdot 10^{16}$ $см^{-3}$	$N_e=4 \cdot 10^{16}$ $см^{-3}$	$N_e=0.36 \cdot 10^{16}$ $см^{-3}$

По мнению авторов работы [178; с.757-758], малые дозы ^{60}Co гамма-облучения монокристаллов ZnSe привели к увеличению ширины E_g за счет радиационно стимулированных процессов твердофазной перекристаллизации. Система $ZnSe_xTe_{1-x}$ используется для оптоэлектроники как СИД, где спектр поглощения запрещенной зоны и край зоны проводимости изменяется в зависимости от x до 0.4 [154; с.119-121], в нашем случае легирование до 0.5% Te в НГП ZnSe(0.5%Te)/ZnO:Zn привело к росту E_g на 0.06 эВ. Итак, полученные нами результаты по ОП и расчетам N_e согласуются с выше указанными теоретическими и экспериментальными

работами. Нами впервые систематически исследованы спектры ОП и обнаружены РУ в зоне проводимости. По их поведению при легировании O или Te или Zn, а также при облучениях в атмосфере или вакууме, предложена идентификация: нанокристаллы ZnO характеризуются расщепленными уровнями Zn_i (3.34, 3.39 и 3.54 эВ), O_{Se} (3.13 и 3.17 эВ) и *X* (2.72 и 3.26 эВ) по-видимому являются их поперечным и продольным плазмонами [253; с.450-500]. Показано, что концентрация плазмы электронов проводимости n_e (найденная по форме линии КЛ) в кристаллах ZnSe:Bi изменялась от 10^{14} до 10^{18} $см^{-3}$ [198; с.776-778]. По нашим расчетам исследуемых структур по спектрам ОП концентрации электронов N_e имели значение от $2.8 \cdot 10^{15}$ до $2.75 \cdot 10^{17}$ $см^{-3}$ до и после облучений, соответственно.

Спектры пропускания и отражения

Из рис. 5.4. видно, что исходный НГП ZnSe(0.2%Te)/ZnO:O с размерами ZnO НК 40 нм имеет остаточное пропускание >3% выше и <20% ниже края зоны проводимости, а отражение <20% в интервале 240-670 нм и рост до 60% при 750 нм (см. рис.5.5). При облучении выросли отдельные наностолбики ZnO сечением в основании 200-500 нм, что привело к уширению и сдвигу края пропускания E_g и значительному уменьшению отражения в результате рассеяния от них. ТО в парах Zn (ZnSe(0.2%Te)/ZnO:O,Zn) сгладила поверхность пленки ZnO увеличила пропускание <E_g и отражение. А при облучении выросла плотная щетка наностолбиков (рис.5 А), что привело к 2 кратному уменьшению пропускания и отражения (>670 нм), а также к росту поглощения <E_g. Наибольшее пропускание и отражение имеет ZnSe(0.5%Te)/ZnO:Zn, выращенный в Ar с размерами ZnO НК 52 нм. Облучение сформировало нанопленку, декорированную наностолбиками ZnO (рис.5 Б), что тоже уменьшило пропускание и отражение из-за вклада рассеяния.

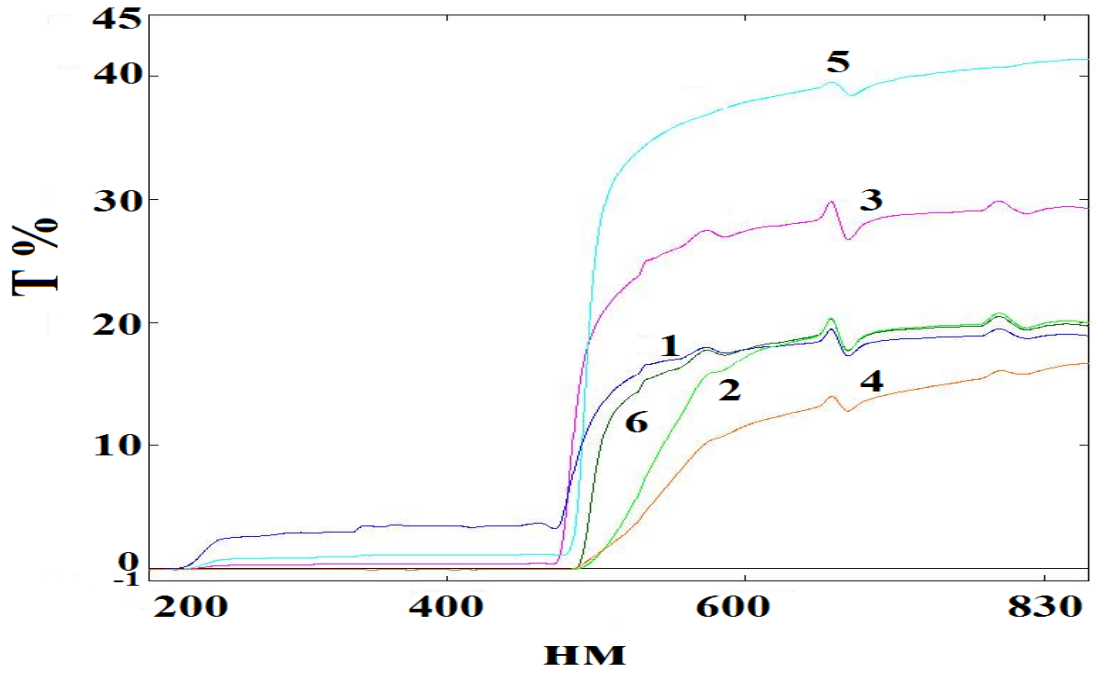


Рис. 5.4. Спектр пропускания НГП ZnSe(0.2%Te)/ZnO:O исходный (1); облученный (2); ZnSe(0.2%Te)/ZnO:O,Zn исходный (3); облученный (4); ZnSe(0.5%Te)/ZnO:Zn исходный (5); облученный (6) до и после 60-Co 500 МР

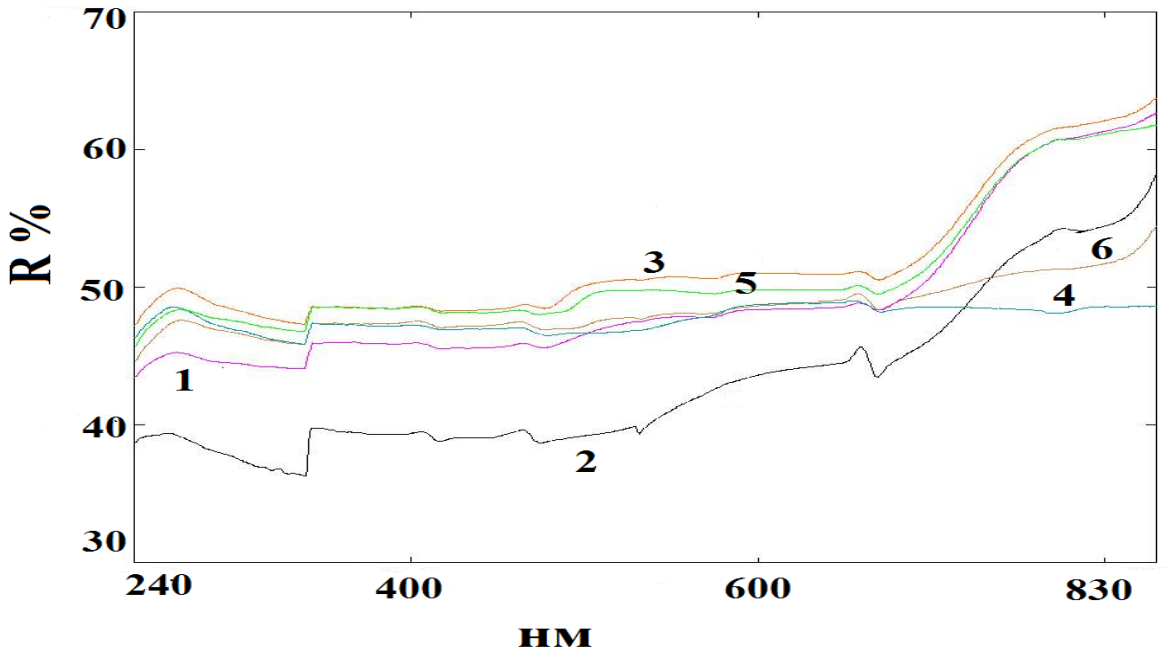


Рис. 5.5 Спектры отражения НГП ZnSe(0.2%Te)/ZnO:O исходный (1); облученный (2); ZnSe(0.2%Te)/ZnO:O,Zn исходный (3); облученный (4); ZnSe(0.5%Te)/ZnO:Zn исходный (5); облученный (6)до и после 60-Co 500 МР

§5.2. Спектры электролюминесценции и вольт яркостные зависимости

Было предложено использовать ТО в парах Zn нестехиометричного приповерхностного слоя ZnSe для повышения световыхода рекомбинационной люминесценции РЛ, кроме того, укорачивается длительность сцинтилляций [122; с.1211-1215]. Монокристалл ZnSe *n*-типа со структурой сфалерита и нанесенными с обеих сторон токопроводящими контактами из In, является полупроводником *p*-типа, образующим ГП, и не имеет ЭЛ [208; с.555-557]. Хотя излучатели на основе ZnSe имеют большой квантовый выход, но их высокое электрическое сопротивление *R* создает проблему [177; с.38-46]. Поэтому стоит практически важная задача снижения значений *R*. В нашем случае исходные НГС ZnSe-ZnO:O и ZnSe(0.2-0.5%Te)-ZnO с токопроводящими In контактами тоже были высокоомные и не имели ЭЛ [235; с.429-436, 239; с.25]. Проведенные нами исследования влияния разных видов ионизирующих излучений на образование включений ZnO нанофазы и фотоэлектроактивных центров, а также обнаруженные энергетические уровни с достаточно высокой заселенностью, вызвали необходимость исследования ЭЛ созданных НГП на основе ZnSe/ZnO. Ниже приводятся спектры ЭЛ, ВЯЗ НГП ZnSe/ZnO после легирования, ТО, а также облучения разными видами ионизирующих излучений. По литературным данным известно, что в широкозонных кристаллах ZnSe, до и после легирования примесью Te и ТО в парах Zn люминесценция возбуждается термически-ТЛ, фото-ФЛ, гамма-ГЛ, быстрыми электронами-КЛ и рентгеном-РЛ с максимумом при 580 нм, 600 нм, 620 нм, то есть создается уровень рекомбинации в запрещенной зоне с разными Стоксовыми смещениями излучательных переходов [83; с.84-87, 106; с.51-58, 107; с.138-142, 132; с.227-231, 154; с.119-121, 179; с.150-250, 180; с.4656-4659, 184; с.395-402]. Используя импульсное CO_2 лазерное излучение, получен кристалл ZnO *p*-типа проводимости с барьерной структурой и слабой ЭЛ, обусловленной инжекцией носителей из контактов, участием собственных

дефектов, распределенных неоднородно и влияющих на электрическое поле [88; с.1147-1150]. В работе [149; с.641-646] излучающие структуры ZnO-ZnSe имели интенсивные полосы 467 и 525 нм и слабую полосу 615 нм, где 525 нм обусловленную слоем *p*-ZnSe; профили распределения O и Se свидетельствуют о резком переходе от ZnO к ZnSe, а *p*-*n* переход находится в области ZnSe, т.е. сформирована *p*-ZnO-*p*-ZnSe-*n*-ZnSe структура. Поверхностный слой ZnO играет роль инжектирующего контакта на слое *p*-ZnSe, а также «окна» для вывода излучения. Далее приведены спектры ВЯЗ, ЭЛ исследуемых разных типов НГП до и после облучения. Высокоомные НГС ZnSe/ZnO:O, ZnSe(02-0.5%Te)/ZnO имели омическую ВАХ как показано в главе 4, и у них не наблюдалось ЭЛ, а в НГП с ППС экспериментально показано, что сформировались светоизлучающие свойства при обратной и прямой полярности.

На рис. 5.6. представлены ВЯЗ и спектры ЭЛ НГП ZnSe(0.2%Te)/ZnO:O до (1) и после облучения гамма квантами ^{60}Co - 1.25 МэВ (2), реакторного гамма излучения - 7 МэВ (3) при полном цикле полярности напряжений [236; с.71-80, 256; с.133-136]. Легирование НГС ZnSe/ZnO:O изовалентной примесью Te образовало ППС в НГП ZnSe(0.2%Te)/ZnO:O при больших напряжениях, как было показано в главе. 4, на графиках ВЯЗ указаны пороговые значения напряжений, как видно при наложении $U>\pm 60$ В появляется ЭЛ, при этом образцы сильно нагревались, что приводило к деградации электродов, где в зависимости от полярности интенсивность ЭЛ ($I_{ЭЛ}$) достигла 13 при (U=-87 В) и $I_{ЭЛ}$=14 при (U=97 В) рис. 5.3 А и В (кр.1). При допировании изовалентной примесью Te в кристаллах ZnSe образуются устойчивые малоподвижные ассоциаты V_{Zn}+Te, последующая ТО в O среде и в парах Zn формируют более высоко подвижные излучательные центры Zn_i и устойчивые ассоциаты $V_{Zn}Te_{Se}Zn_i$. [122; с.1211-1215, 134; с.1832-1834, 135; с.738-743, 136; с.1824-1831].

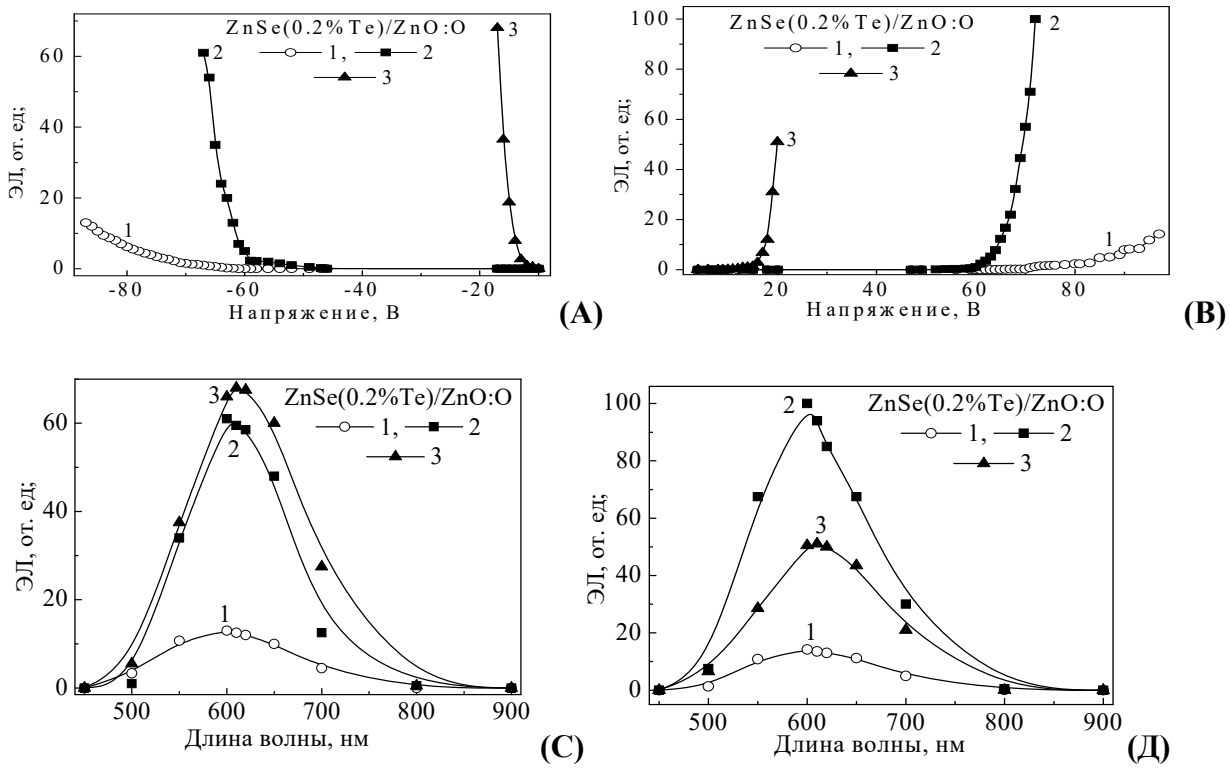


Рис. 5.6. ВЯЗ и спектры ЭЛ НГП ZnSe(0.2%Te)/ZnO:O до и после облучений, (А): при обратной и (В): прямой полярности [236; с.71-80, 239с. 25, 257 с. 1153-1157]

Согласно [162; с.1734-1741] введение Te в кристаллы ZnSe увеличивает концентрацию излучательных центров и эффективность КЛ $\lambda_{мак}$≈600 нм, а в спектрах ФЛ λ>520 нм. А в нашем случае введение Te привело к образованию светоизлучающей структуры за счет создания излучательных центров в полосе ЭЛ $\lambda_{мак}$≈600 нм. Обращает на себя внимание главная особенность ЭЛ - высокие значения напряжения инжекции. В целом спектр излучения НГП зависит от величины и знака возбуждающего напряжения. ВЯЗ ЭЛ и гистерезис полярности приложенного напряжения, в обеих полярностях носят степенной характер, а пороговое напряжение для возбуждения ЭЛ с той же интенсивностью, когда она начинает резко увеличиваться, зависело от полярности. Гистерезис проявляется при высоких напряжениях и свидетельствует о несимметричности потенциальных барьеров. Спектр содержит широкую полосу с $\lambda_{мак}$=600 нм, которая очевидно не элементарная, поскольку при вариации величины и полярности

возбуждающего напряжения можно различить наложение трех разных полос с максимумами около 560, 600 и 700 нм как показано на рис. 5.6 С и Д (кр.1). В спектре ФЛ кристаллов Ni-ZnSe(Te) наблюдалась широкая полоса при $\lambda_{мак}$≈640 нм с величиной внешнего U=6 В, где знак не меняет положения $\lambda_{мак}$, но влияет на интенсивность и форму [150; с.1210-1212]. В ZnSe:Au обнаружен эффект «разогрева» носителей тока электрическим полем, в основе которого лежит явление ударной ионизации примесей в электрическом поле [185; с.161-170]. Согласно [204; с.23-27] монокристаллы ZnSe-Ni с высокоомным слоем ZnO имели предпробойную ЭЛ с напряжением пробоя U_B≈31 В, в виде множества светящихся точек, хаотически расположенных по всей площади выпрямляющего контакта как в нашем случае для НГП ZnSe(Te)/ZnO:O,Zn. Спектр ФЛ ZnO:N имел $\lambda_{мак}$~410 и 590 нм [63; с.658-663]. В ZnSe полоса поглощения при ~500 нм (~2.48 эВ) связана с дефектными центрами, включающими $\left(V_{Zn}^{-1}\right)$, (двухзарядную вакансию Zn), самоактивированное излучение донорного центра $\left(D-V_{Zn}^{-2}\right)$ ~620 нм (~2.01 эВ), а изолированного V_{Zn}~720 нм (~1.72 эВ) [123; с.378-381]. Согласно [173; с.87-90] в чистом ZnSe наблюдается самоактивированная люминесценция в полосе 590 нм. В [165; с.584-589] желтая люминесценция в гетероструктурах *n*-ZnO/*p*-GaN/*n*-GaN/Al_2O_3 возникает под контактом ZnO, которая с ростом тока становится белой и затем фиолетово-белой. Гамма облучение ^{60}Co НГП ZnSe(0.2%Te)/ZnO:O рис. 5.3 А и В (кр.2), привело к снижению возбуждающего напряжения ЭЛ при $\lambda_{мак}$=600 нм до U>±46 В в 1.3 раза, в зависимости от полярности $I_{ЭЛ}$=61 при (U=-67 В) и $I_{ЭЛ}$=100 при (U=72 В) [257; с.1153-1157], за счет образование пленки с наностолбиками ZnO в приповерхностном слое ZnSe (Гл.3 рис). Облучение реакторными γ-потоками до $3.3\cdot10^{17}$ см$^{-2}$ привело к росту $I_{ЭЛ}$=68 при (U=-17 В) и $I_{ЭЛ}$=51 при (U=20 В) на уровне Zn_i при снижении порогового напряжения в зависимости от полярности и запирающего барьера ВАХ (уменьшение ρ), но при этом наблюдалось смещение $\lambda_{мак}$ на 10 нм при Zn_i-2.03 эВ, за счет накопления

вклада ионов O и O_3. Протонное облучение тоже привело к росту $I_{ЭЛ}$. Наши результаты согласуются с [141; с.25-33], где спектр КЛ представляли «самоактивированным» свечением при λ=600 нм связанной Д-А пары $\left\{O_{Se}^{*} \cdot Zn_i^{\bullet} \cdot V_{Zn}^{//}\right\}^{/} - Zn_i^{\bullet}$ при 300-400 К. В работах [189; с.227-230, 190; с.3192-3206] показано, что легирование Ni, N, As, Li, Na, K высокоомного кристалла ZnSe увеличивает теплосопротивление, формирует уровень излучения при 2.1 эВ и *p*-тип проводимости. В главе 4 было показано, что ТО в парах Zn НГП ZnSe(0.2%Te)-ZnO:O,Zn приводит к значительному снижению запирающего напряжения, когда как возбуждающее напряжение ЭЛ при $\lambda_{мак}$=600 нм уменьшилось до U>±6 В в 10 раз, зависимости от полярности выросла $I_{ЭЛ}$=19.5 и 64.5 при U=±15 В (рис. 5.4 А и В кр.1). В [122; с.1211-1215] рост РЛ объясняется ростом концентрации свободных электронов n>10^{18} $см^{-3}$ и центров излучательной рекомбинации $V_{Zn}^{2-} Te_{Se} (Zn_I^{+})_n$. Атомы Te, замещающие атомы Se, играют роль стабилизаторов вакансий V_{Zn}, не давая атомам Zn занять пустые узлы; комплекс $V_{Zn}^{2-} Te_{Se}$, окруженный двумя или большим числом Zn_i, имеет отталкивающий барьер для дырки и малую вероятность ее захвата при низких температурах. С ростом температуры вероятность захвата дырки резко возрастает, увеличивается $I_{РЛ}$ в полосе в $\lambda_{мак}$=595 нм. Такая же полоса наблюдалась в ZnSe:Zn (n>10^{19} $см^{-3}$). Самоактивированная ФЛ $\lambda_{мак}$=600 нм на глубоких акцепторных центрах наблюдалась в монокристаллах *n*-ZnSe, отожженных в расплаве LiCl и легированных примесями Cu, Ag, Au [120; с.1327-1331]. Полоса ФЛ 450÷550 нм наноразмерных структур ZnO-приписывается рекомбинационному излучению *e-h* пар [74; с.1-8]. В [134; с.1832-1834, 135; с.738-743, 136; с.1824-1831] в спектре ФЛ видно, что ТО монокристаллов ZnSe(0.25%Te) в парах Zn привела к образованию (V_{Zn}+D^{+}+Te_{Se}) ассоциатов на основе дефектных пар Френкеля, ответственных за полосы самоактивированной ФЛ $\lambda_{мак}$=1.99 и 2.07 эВ при 300 К. В работе [145; с.131-135] показано увеличение растворимости O в кристаллах ZnSe:Cu,O при избытке Zn.

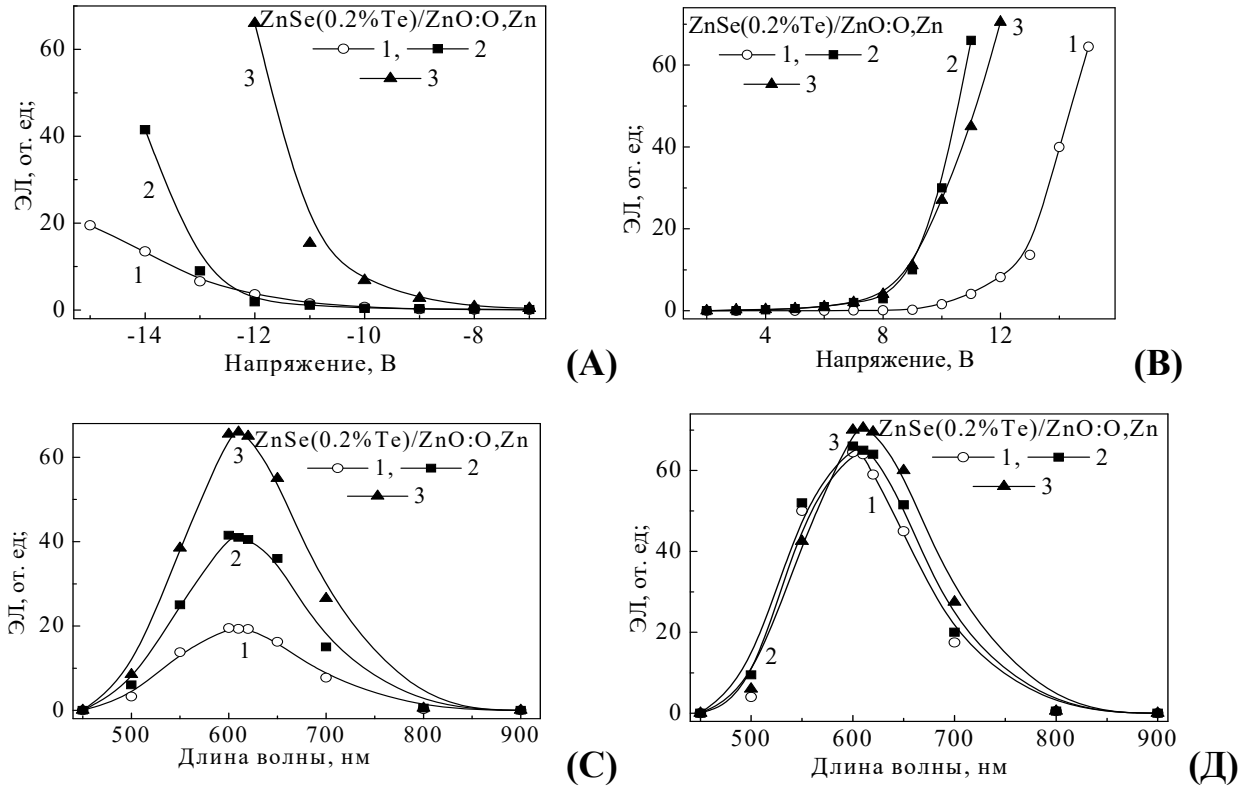


Рис. 5.7. ВЯЗ и спектры ЭЛ НГП ZnSe(0.2%Te)/ZnO:O,Zn до и после облучений, при обратной (А) и прямой (В) полярности [236 с. 71-80, 238с. 136, 239 с. 25]

Из рис. 5.7. А и В (кр.2), видно, что облучение γ-квантами ^{60}Co НГП ZnSe(0.2%Te)/ZnO:O,Zn привело к росту $I_{ЭЛ}$=42 при U=-28 В и $I_{ЭЛ}$=66 при U=11 В, что связано с образованием пленки со щеткой из наностолбиков ZnO и высоким содержанием кислорода, но по сравнению с гамма облученным НГП ZnSe(0.2%Te)/ZnO:O с пленкой и наностолбиками ZnO, снизилась $I_{ЭЛ}$, может это связано с разрушением РУ в зоне проводимости. Реакторное γ-облучение потоком $3.3\cdot10^{15}$ см$^{-2}$ не зависимо от полярности тоже привело к росту $I_{ЭЛ}$=71 при U=±12 В (кр.3 - рис. 5.4 С и Д), за счет вклада О и O_3, а также запирающего барьера ВАХ и R на 2 порядка как показано в главе 4. Рост флюенса реакторного гамма и протонного облучения НГП ZnSe(0.2%Te)/ZnO:O,Zn привели к росту $I_{ЭЛ}$ [256; с.133-136].

На рис. 5.8 А и В (кр.1) показаны допированый примесью Te до 0.5% НГП ZnSe(0.5%Te)/ZnO:Zn с НК ZnO 52 нм, где в спектре ОП было наблюдено смещение E_g на 0.06 эВ, смещение $\lambda_{мак}$ ЭЛ на 10 нм т.е. 610 нм (Zn_i-2.03 эВ).

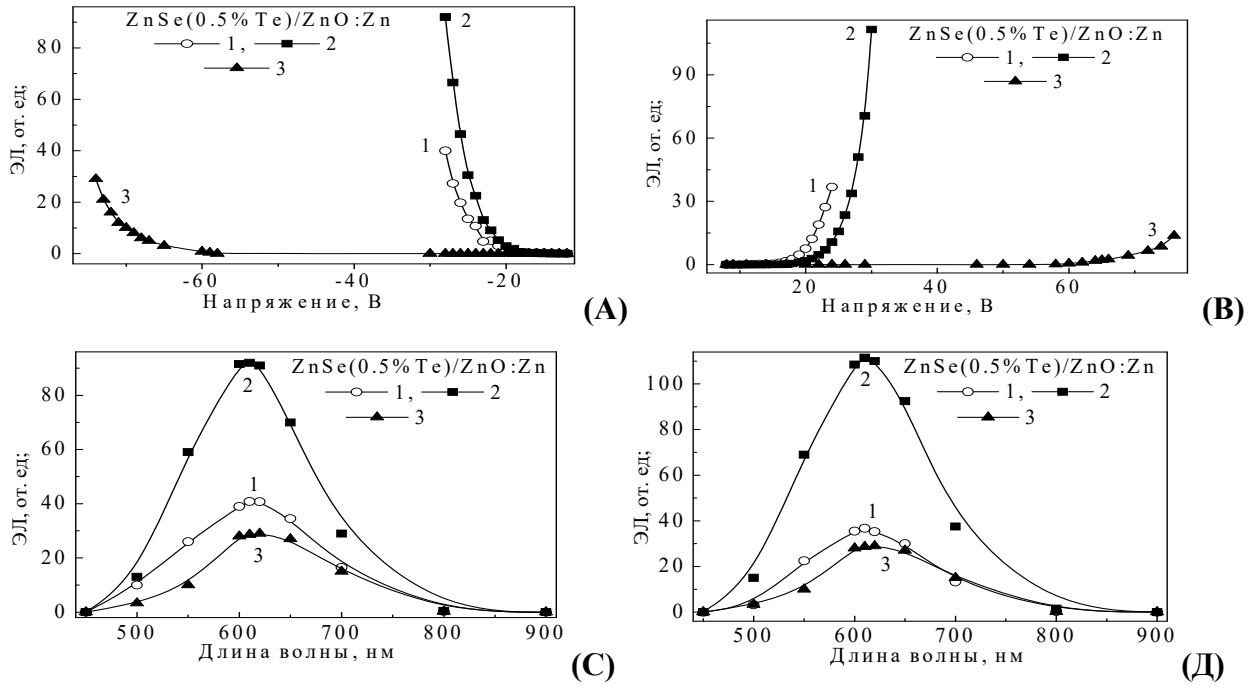


Рис. 5.8. ВЯЗ и спектры ЭЛ НГП ZnSe(0.5%Te)/ZnO:Zn до и после облучений: (А) при обратной и (В) прямой полярности [236 с. 71-80, 243; с.309-311, 258; с. 345-349]

При наложении U>±10 В в НГП ZnSe(0.5%Te)/ZnO:Zn появляется ЭЛ и растет $I_{ЭЛ}$=40 при (U=-28 В) и $I_{ЭЛ}$=36.8 при (U=24 В) в зависимости от полярности. Если сравнить необлученные НГП, то самую высокую $I_{ЭЛ}$=65 при U=15 В имел НГП ZnSe(0.2%Te)/ZnO:O,Zn с 40 нм ZnO и аморфной фазой толщиной 0.9 нм [243; с.309-311]. В спектре ФЛ в кристаллах ZnSe(Te) и ZnSe(O,Te) после ТО в парах Zn наблюдали пики при 2.03 эВ и 2.15 эВ, которые связаны с центрами $\left\{V_{Zn}^{-}+Te_{Se}^{0}+D^{+}\right\}^{0}$, а при росте температуры полоса смещается до $\lambda_{мак}$=635 нм [179; с.150-220, 223; с.31-34]. В нашем случае тоже полоса $\lambda_{мак}$=600 нм смещается в зависимости от состава НГП и от вида облучения. Как видно ^{60}Co γ-облучения НГП ZnSe(0.5%Te)/ZnO:Zn привело к значительному росту $I_{ЭЛ}$=92 при U=28 В и $I_{ЭЛ}$=112 при U=30 В,

соответственно увеличилась интенсивность рефлекса НК ZnO, сформировались РУ в зоне проводимости с ростом концентрации носителей N_e=5.8·10^{16} см$^{-3}$ и нанопленка декорированная наностолбиками ZnO, что привело к росту подвижности или концентрации Zn_i, а также центров излучательной рекомбинации. Реакторное γ-облучение потоками 3.3·10^{15}, 6.6·10^{16} и 3.3·10^{17} см$^{-2}$ НГП ZnSe(0.5%Te)-ZnO:Zn привели к снижению $I_{ЭЛ}$=13, соответственно ρ на 3 порядка с ростом запирающего напряжение ВАХ. Далее на рис 5.9 приведены ВЯЗ и спектры ЭЛ НГП ZnSe/ZnO:O,Zn с НК 27 нм, тонкой пленкой в виде светлых пятен до и после разных видов облучения при $\lambda_{мак}$=600 нм (Zn_i-2.06 эВ) [235; с.429-436, 255; с.105-109]. Видно, что НГП ZnSe/ZnO:O,Zn появляется ЭЛ при наложении U>±12 В, в зависимости от полярности $I_{ЭЛ}$=11.5 при (U=-32 В) и $I_{ЭЛ}$=36.3 при (U=27 В), облучение ^{60}Co γ-квантами привело к росту $I_{ЭЛ}$=91 при U=21 В и $I_{ЭЛ}$=60 при U=18 В, соответственно увеличилась интенсивность рефлекса НК ZnO в два раза, формировалась тонкая пленка ZnO, реакторное γ-облучение потоком 6.6·10^{16} привело к распылению НК ZnO и разрушению пленки ZnO, но при наложении U>±6 В, в зависимости от полярности появилась ЭЛ, которая выросла до $I_{ЭЛ}$=57-50 при U=±19 В, а также после протонного облучения при U>±4 В с ростом $I_{ЭЛ}$=40 при U=-24 В и $I_{ЭЛ}$=53 при U=15 В, которое привело к разрушению нанофазы ZnO в виде тонкой пленки в приповерхностном слое ZnSe. Известно, что малая интенсивность оранжевого свечения может быть связана либо с низкой концентрацией Zn_i, либо с отсутствием нанофазы ZnO даже при большой концентрации примеси O в ZnSe [141; с.25-33, 142; с. 39-43, 143; с.1039-1045, 144; с.513-520, 145; с.131-135]. Множественным выделениям ZnO в объеме ZnSe, возникающим при охлаждении конденсата или в процессе старения, приписывалась характерная группа узких полос поглощения при 7.1, 6.8, 6.5, 6.2, 5.8 мкм в спектрах ИК-пропускания [224; с.255-291].

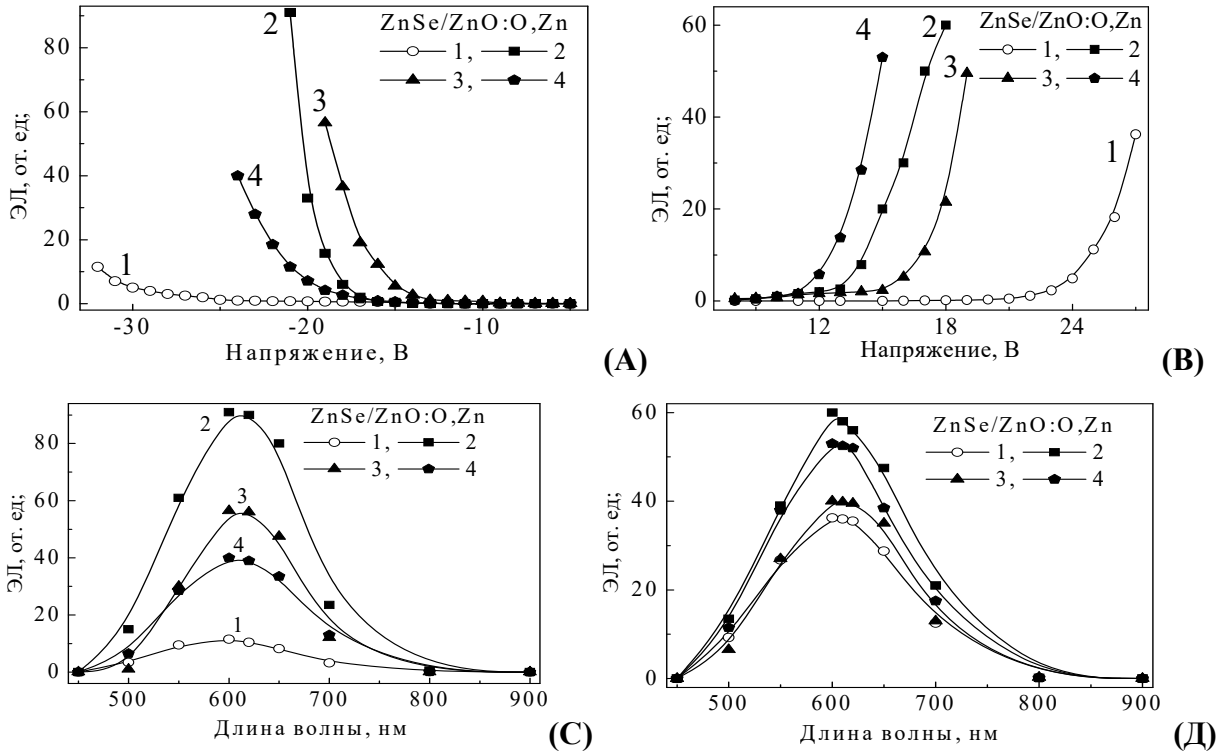


Рис. 5.9. ВЯЗ и спектры ЭЛ НГП ZnSe/ZnO:O,Zn до и после облучений: (А) при обратной и (В) прямой полярности [235; с.429-436, 239; с.25].

Следовательно, возрастание ЭЛ можно объяснить увеличением неравновесной концентрации пар Френкеля и *e-h* пар, часть которых локализовались на дефектах, типа Zn_i и выделений ZnO. Зависимость $I_{ЭЛ}$ от напряжения имеет экспоненциальный характер. По рассуждению авторов этой работы можно видеть, что ^{60}Co 1.25 МэВ гамма облучение привело к росту $I_{ЭЛ}$ с тонкой пленкой ZnO и более высокой концентрации с выделением нанофазы, чем протоны и до 7 МэВ гамма-кванты реактора, которые разрушили ZnO нанофазу. Согласно [169; с.1886-1893] ГС ZnSe/BeTe (E_g≈2.8 эВ и E_g≈4.5 эВ) локализующий потенциал для электронов находится в слое ZnSe (≥2.0 эВ), для дырок (≈0.8 эВ), с фотовозбуждением генерации *e-h*, а минимум энергии - в слое BeTe. Предполагается, что для НГП ZnSe(0.2-0.5%Te)/ZnO:O,Zn локализующий потенциал для электронов находится тоже в слое ZnSe при (≥2.0 эВ), а для дырок (≈0.8 эВ), где минимум энергии находится в слое ZnO (E_g≈3.37 эВ), а при возбуждении ЭЛ *e-h* рекомбинация происходит в слое ZnSe (E_g≈2.8 эВ). Спектры ЭЛ НГП *p*-ZnSe(Te)/*n*-

ZnO:O,Zn имеют широкий максимум при 2-2.06 эВ, (~$\lambda_{мак}$=600-620 нм) при 300 К связанная с рекомбинацией ДАП $V_{Zn}^{//}$, Zn_i и ассоциатов (V_{Zn}+D^++Te_{Se}) что согласуется с ЭЛ *p*-ZnTe-*n*-CdS_xSe_{1-x} и *p*-ZnTe-*n*-CdS с широким максимумом при 2.1 эВ с двухсторонней инжекцией носителей тока [151; с.390-393]. Однако, как отмечено в работе [152; с.920-922], ЭЛ наблюдалась только на крупных дефектах монокристаллов или в блочных кристаллах ZnTe<Mn>, содержащих границы разделов, и не зависела от полярности прикладываемого напряжения, то есть инжекция с контактов отсутствует, а реализуется барьерная предпробойная ЭЛ. После достижения максимально возможных в эксперименте напряжений условие поддержания лавинного размножения в барьерах нарушается, что приводит к срыву ЭЛ и уничтожению центров излучательной рекомбинации. В нашем случае для НГП наблюдались такие же характеристики т.е. барьерная предпробойная ЭЛ как и в [152; с.920-922]. Светоизлучающие диоды на основе ZnSe имели широкую полосу ЭЛ желтой эмиссии около 585 нм (2.11 эВ) [153; с.1064-1070]. Полоса при 1.98 эВ (625 нм) в спектре ФЛ при 300 К кристаллов ZnSe связана с рекомбинацией ДАП: донор-положительный $V_{Se}^{\bullet}$ и акцептор-отрицательный $V_{Zn}^{//}$ [193; с.13-16], а также предложено решение одной из проблем в технологии поверхностно–барьерных диодов-создание структур с пробоем, обусловленным процессами в слое объемного заряда, а не поверхностным и краевыми эффектами. Методом оптического детектирования магнитного резонанса в спектрах ФЛ наблюдали пары Френкеля V_{Zn}^{-} и Zn_i^{+} после электронного облучения ZnSe [20; с.7779-7788]. В нашем случае пары Френкеля V_{Zn}^{-} и Zn_i^{+} образуются в НГП после ТО в окислительной среде и парах Zn, легирования Te, облучения разными типами, когда формируется полупроводниковая и светоизлучающая структура. Светоизлучающие *p*-*n*–структуры на основе ZnSe:Zn в широком диапазоне напряжений (30-70 В) имели ЭЛ при 300 К с основной полосой в области 467 нм (краевое излучение) и более длинноволновой 590 нм

(самоактивированная ЭЛ), уменьшение величины напряжения приводит к перераспределению интенсивности длинноволновой и коротковолновой полос так, что при 30 В, в спектре доминирует полоса $\lambda_{мак}$~580 нм, где при меньших напряжениях структура практически не дает люминесценцию [199; с.408-411]. ТО в парах Zn НГП снизила ρ, формировала ППС и светоизлучающую *p-n* структуру в широком диапазоне напряжений (4-100 В) ЭЛ при 300 К с основной полосой в области 467 нм (краевое излучение) и более длинноволновой около 600 нм. В спектрах ФЛ ZnSe(Cu) при 300 К полоса с $\lambda_{мак}$=641 нм (1.93 эВ) связана с излучательной рекомбинацией свободного *e* с *h*, захваченной Cu^{+} на уровень, отстоящий на 0.72 эВ выше потолка валентной зоны [109; с.1621-1624]. ФЛ в области 450-800 нм и ЭЛ области 450-900 нм объясняются туннельной рекомбинацией электронов, локализованных в ямах случайного потенциального рельефа, с дырками на более глубоких акцепторных уровнях [123; с.378-381, 124; с.806-807]. Кристаллы ZnSe имели широкую ФЛ при $\lambda_{мак}$~630 нм ($h\nu$~1.97 эВ), а ультразвуковая обработка привела к смещению $\lambda_{мак}$ в коротковолновую область до ~565 нм (~2.2 эВ), за счет перегруппировки и генерации дефектов, образующих ГУ, влияющие на ФЧ и излучательную рекомбинацию [119; с.282-285]. В работе [150; с.1210-1212] показано, что широкая полоса ФЛ $\lambda_{мак}$≈640 нм кристаллов Ni-ZnSe(Te) возбуждалась при внешнем напряжении в пределах 6 В, при этом положение $\lambda_{мак}$ было стабильным, только изменялась интенсивность и форма полосы, что согласуется с нашими данными. ГС ZnSe-CdSe перспективны для создания СД и лазеров в сине-зеленой области, имеющих критические размеры наноостровков [203; с.1874-1881]. В ГС ZnSe/BeTe излучательная рекомбинация фотовозбужденных *e* происходит в слое ZnSe, а *h* в слое BeTe, но оба дают полосу ~2.0 эВ при низких уровнях возбуждения [163; с.555-559]. Соответственно нами предполагается для НГП ZnSe/ZnO:O,Zn ZnSe(0.2-0.5%Te)/ZnO:O-Zn, что ЭЛ ~2.0 эВ связана с излучательной рекомбинацией фото-возбужденных *h* в слое

ZnSe, а *e* в слое ZnO. Лучшие СД были изготовлены при диффузии Al на (*p*-тип) $ZnSe_xTe_{1-x}$, где $0.4 \leq x \leq 0.5$ с *p-n*- переходом, $\lambda_{мак}$=625 нм и плавном ГП $Zn_xCd_{1-x}Te$ x=0.4 при $\lambda_{мак}$=720 нм [164; с.129-155], согласно этому светоизлучающие свойства были получены у НГС ZnSe/ZnO:O, после легирования Te, а ZnSe(0.2-0.5%Te)/ZnO после ТО в парах Zn, с *p-n*-переходом при $\lambda_{мак}$=600-620 нм. В [165; с.584-589] наблюдали белую ЭЛ на гомопереходе *n*-ZnO/*p*-ZnO, а зеленую в ГС ZnO/GaN, ZnO/AlGaN, ZnO/SiC. В ГС n-:In/p-GaN:Mg/GaN/Al_2O_3 под контактом ZnO возникает желтая ЭЛ, переходящая с ростом тока в белую и затем фиолетово-белую с излучательными переходами 3.3, 2.87, 2.54, 2.26, 2.23 эВ. Белая ЭЛ ГС n-:In/p-GaN:Mg/GaN/Al_2O_3 обусловлена наложением двух наиболее ярких спектральных линий: синей, λ=440 нм (2.87 эВ), связанной с переходами с мелкого донорного уровня в валентную зону GaN, и желтой, λ=550 нм (2.2-2.3 эВ), связанной с дефектами решетки GaN. В моно и поликристаллическом ZnO наблюдали ЭЛ в полосе $\lambda_{мак}$=505 нм, связанной с собственными поверхностными дефектами, концентрация электроактивных центров $N \sim 10^{18}$ $см^{-3}$ [212; с.1285-1289]. В работе [127; с.920-926] показано, что в кристаллах ZnSe:In отожженных в Zn при концентрации $In \sim 3 \cdot 10^{17}$ $см^{-3}$ преобладает желто-зеленая ФЛ, а при ее росте до $3 \cdot 10^{18}$ $см^{-3}$ возникает красно–оранжевое свечение. В нашем случае интенсивность желто-оранжевой ЭЛ ($\lambda_{мак}$=600 нм) зависела от присутствия примеси Te, где в НГП ZnSe/ZnO:O,Zn $I_{ЭЛ}$=36 с тонкой пленкой ZnO, а в ZnSe(0.2%Te)/ZnO:O,Zn $I_{ЭЛ}$=65 с пленкой декорированной наностолбиками ZnO. Образовавшийся поверхностный слой *n*-ZnO играет роль инжектирующего контакта, к слою *p*-ZnSe(Te)/n-ZnO:O,Zn, и такой материал можно рекомендовать для применения в качестве СД в желто-оранжевой области спектра, естественной для глаз человека.

Выводы по главе 5

Впервые в спектрах оптического поглощения обнаружены и идентифицированы резонансные уровни до и после облучении Γ_{6v} - 5.76 эВ (215 нм), M_{4V}-5.16 эВ (240 нм), $L_{1,3v}$ - 4.85 эВ (255 нм), Zn_i - 3.39 эВ (365 нм), O_{Se} - 3.17 эВ (390 нм) и X - 2.72 эВ (455 нм) в НГС ZnSe/ZnO:O, ZnSe(0.2-0.5%Te)/ZnO и НГП ZnSe/ZnO:O,Zn, ZnSe(0.2%Te)/ZnO:O-Zn, и ZnSe(0.2-0.5%Te)/ZnO:Zn.

Легирование примесью Te до 0.5% НГП ZnSe(0.5%Te)/ZnO:Zn привело к смещению E_g на 0.6 эВ, что согласуется с энергией возбуждения экситона в ZnO, и имела наибольшее пропускание и отражение.

Показано, что НГП ZnSe/ZnO:Zn, ZnSe(0.2%Te)/ZnO:O, ZnSe(0.2%Te)/ZnO:O,Zn и ZnSe(0.5%Te)/ZnO:Zn с полупроводниковой структурой имеют светоизлучающие свойства в интервале 450÷900 нм, ^{60}Co гамма облучение усиливает $I_{ЭЛ}$=100 при $\lambda_{мак}$=600 нм, U=72 В в НГП ZnSe(0.2%Te)/ZnO:O с формированной пленкой и наностолбиками с поперечными размерами 400 нм и толщиной 40 нм нанокристаллитов ZnO в приповерхностном слое ZnSe, когда как в НГП ZnSe(0.5%Te)/ZnO:Zn с нанопленкой декорированной наностолбиками и толщиной нанокристаллитов ZnO 52 нм выросла $I_{ЭЛ}$=112 при $\lambda_{мак}$=610 нм, U=30 В, за счет роста концентрации устойчивых ассоциатов $V_{Zn}Te_{Se}Zn_i$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе полученных результатов исследования, проведенного по теме диссертации доктора философии (PhD) «Радиационо-индуцированное формирование наночастиц ZnO и электролюминесценция в кристаллах ZnSe», представлены следующие выводы.

1. Впервые методами рентгеноструктурного анализа и сканирующей электронной микроскопии установлена прямая корреляция между нестехиометрией приповерхностного слоя ZnSe (0.85-0.86) и критическими размерами образованных ZnO нанокристаллитов (при обработках и гамма-облучении) с ориентацией: пленка (103)ZnO~27 нм на грани (311) ZnSe-ZnO:Zn, наностолбики (110)ZnO~40 нм на грани (220) ZnSe(0.2%Te)/ZnO:Zn, пленка, декорированная наностолбиками (002) ZnO~52 нм, на грани (111) ZnSe(0.5%Te)/ZnO:Zn. При таких взаимных ориентациях, формах и размерах напряжения на интерфейсах ZnSe/ZnO минимальны, что объясняется механизмом ненапряженной гетерогенной нуклеации и обеспечивает стабильность наногетеропереходов. Протоны 18 МэВ в вакууме приводят к разрушению ZnO, а гамма ~7 МэВ от ^{17}O распыляет приповерхностный слой ZnO и образует двойники в матричной решетке ZnSe.
2. Гамма-облучение ^{60}Co в наногетеропереходах ZnSe(0.2%Te)/ZnO:O с образованием наностолбиков ZnO привело к 8-кратному увеличению яркости электролюминесценции с широкой полосой излучения $\lambda_{мак}$=600 нм, а в наногетеропереходах ZnSe(0.5%Te)/ZnO:Zn, где пленка декорирована наностолбиками, – к 4-кратному, что связано с излучательным центром Zn_i с асооциатами $V_{Zn}Zn_iTe_{Se}$. Положение максимума полосы электролюминесценции не зависит от величины электрического поля, что обусловлено механизмом возбуждения предпробойного типа. Снижение порогового и рабочего напряжения от 24 до 12 В в обеих полярностях возбуждения электролюминесценции коррелирует с формой, ориентацией и размерами нанокристаллов ZnO.

3. Показано, что в высокоомных образцах ZnSe/ZnO:O *n*-типа с омической ВАХ после допирования Te и термообработки в окислительной среде образуются *p*-*n*-наногетеропереходы и значительно (до 10^4 раз) снижается сопротивление. Гамма (1-7 МэВ) и протонное облучения образцов приводят к снижению запирающего напряжения ВАХ за счет радиолиза, генерации пар Френкеля в обеих подрешетках и электрон-дырочных пар и перезарядки центров. Фотопроводимость наногетеропереходов, особенно ZnSe(0.2%Te)/ZnO:O, усиливается на 4 порядка после реакторного гамма-облучения за счет снижения барьера запирающего фото-ВАХ до 10 В.
4. Рост интенсивности нанофазы ZnO после гамма-облучения ^{60}Co в виде щетки наностолбиков в наногетеропереходах ZnSe(0.2%Te)/ZnO:O,Zn и пленки, декорированной наностолбиками ZnO в ZnSe(0.5%Te)/ZnO:Zn, привел к появлению пиковой туннельной проводимости через планарные интерфейсы при $T_{мак}$=356 и $T_{мин}$=226-$T_{мак}$=364 К; $\sigma_{мак}=3\cdot10^{-9}$ и $\sigma_{мин}=9\cdot10^{-13}$, $\sigma_{мак}=6.2\cdot10^{-7}$ Ом$^{-1}$см$^{-1}$ и E_a=0.57 и E_a=0.1-0.62 эВ, которая связана с термостимулированным выбросом носителей зарядов на резонансные уровни, сформированные в зоне проводимости.
5. Впервые исследовано проявление наночастиц ZnO разной формы/размеров в комплексных спектрах пропускания и отражения. В спектрах оптического поглощения в режиме сильнопоглощающих объектов определены пять радиационно наведенных резонансных уровней Γ_{6v} – 5.76 эВ, $L_{1,3v}$ – 4.85 эВ, Zn_i – 3.39 эВ O_{Se} – 3.17 эВ, X – 2.72 эВ, образованных гамма-облучением, которые подтверждают расчеты, и рост общей концентрации фотоэлектронов до $N_e=5.8\cdot10^{16}$ см$^{-3}$ в >17 раз.

Таким образом: Обнаружен радиационно-индуцированный рост содержания нанокристаллов ZnO на нестехиометричном интерфейсе

ZnSe(Te)/ZnO:Zn с определенной формой (столбик или пленка), взаимной ориентацией и упорядочением, что обеспечивает увеличение интенсивности электролюминесценции предпробойного типа при снижении рабочего напряжения до 10 В и представляет практический интерес для изготовления светодиодов.

В заключении я выражаю глубокую признательность научному руководителю д.ф-м.н. Э.М. Ибрагимовой за предложение темы и постоянную помощь при выполнении диссертационной работы. Выражаю искреннюю благодарность к.ф-м.н. М.У. Каланову за помощь в определении размеров наночастиц из спектров рентгеновской дифракции, коллектива лабораторий «Физика наноструктурных и сверхпроводящих материалов» и других лабораторий отдела радиационной физики и материаловедения ИЯФ АН РУз за содействие в проведении экспериментов, также сотрудника лаборатории физики Центра передовых технологий Министерства инновации РУз Искандарова Н.Э. за проведение сканирующей электронной микроскопии и локального элементного анализа.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Красильник З.Ф. Наноструктуры для нанофотоники // Известия АН, серия физическая. – Москва. 2003. - Т.67, №2. – С.152-158.

2. Gaponenko S.V. Introduction to Nanophotonics - Cambridge Univers. Press. 2010. - P.465.

3. Загоруйко Ю.А., Пузиков В.М., Федоренко О.А., Коваленко Н.О. Модификация физических свойств широкозонных полупроводников AIIBVI. Институт монокристаллов. – Харьков, Украина. 2005. С.350.

4. Özgür Ü., Alivov Ya.I., Liu C., Teke A., Reshchikov M.A., Doğan S. Avrutin V., Cho S.-J., Morkoç H. A comprehensive revive of ZnO materials and devices // Journal of applied physics, American Institute of Physics. - Melville (USA). 2005. - 98. 041301. - P.1-13.

5. Liu H., Avrutin V., Izyumskaya N., Özgür Ü., Morkoç H. Transparent conducting oxides for electrode applications in light emitting and absorbing devices // Elsevier, Superlattices and Microstructures. – Netherland, Amsterdam. 2010. - P.458 - 484.

6. Schrier J., Demchenko D.O., Wang L.W., Alivisatos A.P. Optical properties of ZnO/ZnS and ZnO/ZnTe heterostructures for photovoltaic application // Nano Letter, Lawrence Berkeley National Laboratory.-California. 2007.-7.-P.2377-2382.

7. Alexander Wei. Plasmonic nanomaterials. Enhanced Optical Properties From Metal Nanoparticles and their Ensembles. Nanoparticles Building Blocks for Nanotechnology / Ed. by Vincent Rotello, Springer. – Berlin. 2004. - P.173-200.

8. Старжинский Н.Г., Гринёв Б.В., Рыжиков В.Д., Малюкин Ю.В., Жуков А.В., Сидлецкий О.Ц., Зеня И.М., Лалаянц А.И. Широкозонные халькогенидные сцинтилляторы на основе соединений $A^{II}B^{VI}$ // Технология и конструирование в электронной аппаратуре, Материалы электроники. – Одесса, Украина. 2012.- №4, - С.25-28.

9. Ryzhikov V.D. Nuclear Radiation Detection Scintillators based on ZnSe(Te) crystals // Materials Research Society. – USA. 2011. - V.1341. -P.9-14.

10. Иванов С.В., Торопов А.А., Сорокин С.В., Шубина Т.В., Седова И.В., Копьев П.С., Алфёров Ж.И., Baar A., Лугауэр Х.Д., Рёшер Г., Кайм М., Фишер Ф.Ф., Ландвер Г. Сине-зеленые лазеры на основе ZnSe с новым типом активной области // Физика и техника полупроводников. - Санкт Петербург. 1999. - Т.33, №9. - С.1115-1119.

11. Алферов Ж. И. Двойные гетероструктуры: концепция и применения в физике, электронике и технологии // Успехи Физических Наук, Российская академия наук. – Москва. 2002. - Т.172, №9. - С.1068-1086.

12. Rogozin I.V. Kotlyarevsky M.B. Characteristics of nitrogen-doped p-ZnO thin films and ZnO/ZnSe p-n heterojuctions grown on a ZnSe substrate // Semiconductor science and technology. – UK. 2008. - V.23, 085008. – P.1-5.

13. Vitta P., Tamulaitis G., Shevchenko D., Žukauskas A., Starzhinskiy N., Katrunov K., Ryzhikov V. Luminescence study of ZnSe based scintillators in frequency domain // Lithuanian Journal of Physics. - Lithuania. 2008. -V.48, №3. - P.243-247.

14. Морозова Н.К., Данилевич Н.Д. Особенности спектров самоактивированной люминесценции CdS(O) с позиции теории непересекающихся зон // Физика и техника полупроводников. - Санкт Петербург. 2010. - Т.44, №4. - С.458-462.

15. Буланый М.Ф., Коваленко А.В., Полежаев Б.А. Электролюминесцентные источники света на основе монокристаллов ZnSe:Mn с оптимальными яркостными характеристиками // Журнал технической физики. - Санкт Петербург. 2003. - Т.73, №2. - С.133-135.

16. Gao R., Liang Zh., Tian J., Zhang Q., Wang L., Cao G. ZnO nanocrystallite aggregates synthesized through interface precipitation for dye-sensitized Solar cells // Elsevier, SciVerse ScienceDirect, Nano Energy. – Netherland, Amsterdam. 2013. - 2, - P.40-48.

17. Guozhong CaO. Nanostructures and nanomaterials // University of Washington,. Imperial College Press, – London. 2004. – P.399-401.

18. Degoda V.Ya, Alizadeh M., Kovalenko N.O., Pavlova N. Yu. V-I characteristics of X-ray conductivity and UV photoconductivity of ZnSe crystals // Journal of Applied Physics. – America. 2018. 123, P.075702.-1÷10.

19. Камрикова А.А., Вильчинская С.С. Исследование влияния примесей металлов на люминесценцию кристаллов селенида цинка // IX Межд. Конф. «Перспективы развития фундаментальных наук». - Россия, Томск, 24-27 апрель, 2012. - С.119-122.

20. Rong F.C, Barry W.A., Donegan J.F., Watkins G.D. Vacancies, interstitials and close Frenkel pairs on the Zinc sublattice of ZnSe // Physical review B. - America. 1996. - V.54, №11, - P.7779-7788.

21. Dunstan D.J., Nicholls J.E., Cavenett B.C., Davies J.J. Zinc vacancy-associated defects and donor-acceptor recombination in ZnSe // Journals Physics C: Solid State Physics. – Great Britain. 1980. -13, - P.6409-6419.

22. Morkos H., Özgür Ü. Zinc oxide, Fundamentals, Materials and Device Technology, WILEY VCH Verlag GmbH&Co.KGaA.–Germany.2009.-P.169-190.

23. Scurtu R., Gasin P., Chetrus P. Current flow mechanism in ZnSe-ZnO-pd structures // Studia universitatis. Stat din Moldova.- Moldova.2010.-№2,-P.98-100.

24. Popa M., Tiginyanu I., Ursaki V. Mott type electrical conductivity in ZnS_xSe_{1-x} thin films // Romanian Journal of Physics. – Romania. 2017. - №62, 602 - P.1-13.

25. Baltrameyunas R.A., Ryzhikov V.D., Raciukaitis G., Gavryushin V.I., Juodzbalis D., Kazlauskas A. Centers of radiative and nonradiative recombination in isoelectronically doped ZnSe:Te crystals // Elsevier, Science Publishers. - Netherland, Amsterdam. 1993. - 185. - P.245-249.

26. Gavryushin V.I., Raciukaitis G., Juodzbalis D., Kazlauskas A., Kubertavicius V. Characterization of intrinsic and impurity deep levels in ZnSe and ZnO crystals by nonlinear spectroscopy // Elsevier, Journal of Crystal Growth. – Netherland, Amsterdam. 1994. - 138. - P.924-933.

27. Хань Ч.К., Можевитина Е.Н., Хомяков А.В., Потапова К.А., Кролевецкая В.Ю., Аветисов И.Х. Растворимость селена в нестехиометрическом селенида

цинка // Успехи в химии и химической технологии. - Москва. 2015. - Т.29, №3. - С.56-60.
28. Zverev M.M., Sorokin S., Sedova I., Peregoudov D., Ivanov S., Kopev P. High-efficiency electron-beam pumped green semiconductor lazers based on multiple quantum disk sheets // Physica Status Solidi (C). – Berlin. 2005. – 2 (2). - P.923-927.
29. Chow K. H., Watkins G. D. Optical induced migration of interstitial Zinc in ZnSe: Caught in the act. // Physical review letters, American Physical Society. - New York. 1998. - V.81, №10. - P.2084-2087.
30. Goglewski M., Surma M., Ivanov V.Yu., Surkova T.P. Mechanism of radiative and nonradiative recombination in ZnSe:Cr and ZnSe:Fe // Fizika Nizkikh Temperatur. – Ukraina. 2004. - V.30, №11. - P.1187-1193.
31. Перевертайло В.Л., Добровольский Ю.Г., Попов В.М., Поканевич А.П., Мацкевич В.М., Рыжиков В.Д., Шабашкевич Б.Г., Юрьев В.Г. Фотодиод ультрафиолетового диапазона на основе селенида цинка // Технология и конструирование в электронной аппаратуре, Новые компоненты для электронной аппаратуры. – Киев. Украина. 2014. - №2. - С.17-21.
32. Крестников И.Л., Леденцов Н.Н., Максимов М.В., Сахаров А.В., Иванов С.В., Сорокин С.В., Тенишев Л.Н., Копьев П.С., Алферов Ж.И. Генерация лазерного излучения в субмикронных структурах CdSe в матрицах ZnSe без внешнего оптического ограничения // Письма в журнал технической физики. – Санкт Петербург. 1997. - Т.23, №1. - С.33-38.
33. Bevan M.J., Shin H.D., Dodge J.A., Syllaios A.J., Weirauch D.F. Preparation of ZnSe light emitting diodes by metalorganic chemical vapor deposition using trisdimethylaminoarsine as a p-type doping sourse // Journal of electronic materials. – New York. 1998. - V.27, №6. - P.769-771.
34. Сорокин С.В., Седова И.В., Беляев К.Г., Рахлин М.В., Яговкина М.А., Торопов А.А., Иванов С.В. Наногетероструктуры с квантовыми точками CdTe/ZnMgSeTe для однофотонных источников, формируемые методом

молекулярно-пучковой эпитаксии // Письма в журнал технической физики. - Санкт Петербург. 2018. - Т.44, В.6. - С.94-102.

35. Shakir M., Siddhartha, Bhagavannarayana G, Wahab M.A. Structural, optical and electrical properties of ZnSe semiconductor nanoparticles // Chalcogenide Letters. – Iran. 2011. - V.8, №7. - P.435-440.

36. Saravanakkumar D., Kashif M., Rethinasami V., Ravikumar B., Pandiarajan S., Ayeshamariam A., Sivaranjani S., Bououdina M., Ramalingam S. Synthesis and characterization of ZnSe thin films electrodeposited on into and SnO_2 substrates // Journal of Ovonic Research. – Romania. 2014. - V.10, №5. - P.175-184.

37. Darwish S., El Zawawi I.K., Riad A.S. Photovoltaic properties of ZnSe/metal-free phthalocyanine heterojuctions deposited on substrates of InP single crystals // Elsevier, Thin solid films. - Netherland, Amsterdam. 2005. - 485, - P.182-187.

38. El Zawawi I.K., Khalil R.N., Mahdy M.A. Impact of various irradiation photon energies and gamma doses on the optical properties of ZnSe nanostructure thin film // Journal Mater Science: Mater Electron. – Springer US. 2012. – 23. - P.520-527.

39. Sun L., Ye Zh., He H. All-wurtzite ZnO/Znse hetero-nanohelix:formation, mechanics and luminescence // Nanoscale. Accepted Maniscript. -China. 2012.- P.1-8.

40. Yang Q., Cai H., Hu Zh., Duan Zh., Li Y., Sun J., Xu N., Wu J. Fabrication and multi-band photoluminescence of vertically aligned ZnO/ZnSe core/shell nanorod arrays // Materials Research Express. – UK. 2014. - V.1, 015010. - P.1-12.

41. Zang Y., Wu Zh., Zheng J., Lin X., Zhan H., Li Sh., Kang J., Bleuse J., Mariette H. ZnO/ZnSe type II core-shell nanowire array solar cell // Elsevier. Solar Energy Materials-Solar Cells. - Netherland, Amsterdam. 2012. – 102. - P.15-18.

42. Kamruzzaman M., Zapien J.A. Synthesis and characterization of ZnO/ZnSe NWs/PbS QDs solar cell // Jornal of Nanoparticle Research. – Netherland. 2017. – 125. - P.1-11.

43. Luo S., Shen H., He X., Zhang Ye., Li J., Oron D., Lin H. Facile in situ synthesis of dendrite-like ZnO/ZnTe core/shell nanorod heterostructures for sensitized solar cells // Journal of Materials Chemistry C. – UK. 2016. - P.1-8.

44. Chen W., Zhang N., Zhang M.Y., Zhang X.T., Gao H., Wen J. Controliable growth of ZnO/ZnSe heterostructures for visible-light photocatalysis // CrystEngComm, Accepted Manuscript. – UK. 2013. - P.1-25.

45. Xiao Ch., Wang Y., Yang T., Luo Y., Zhang M. Preparation of ZnO/ZnSe heterostructure parallel arrays for photodetector application // Applied Physics letters. – USA. 2016. - 109, 043106. – P.1-4.

46. Wang Y., Liu M., Ling T., Tang Ch., Zhi Ch. Gaz-phase anion exchange towards ZnO/ZnSe heterostructures with intensive visible light emission // Journal of Materials Chemistry C. – UK. 2014. – 2. - P.2793-2798.

47. Курбанов М.А., Ахадзаде Ш.М., Рамазанова И.С., Дадашов З.А., Фараджзаде И.А. Варисторный эффект в сильногетерогенных ситемах полимер – ZnO // Физика техника полупроводников. – Санкт Петербург. 2017. - Т.51, №7, - С.992-997.

48. Saidov A.S., Usmonov Sh.N., Rakhmonov U.Kh. Multicomponent solid solution $(ZnSe)_{1-x-y}(Si_2)_x(GaP)_y$ // Journal of Materials Science Research. – USA. 2012. - V.1, №2. - P.150-156.

49. Zaynabidinov S.Z., Saidov A.S., Leiderman A.Yu., Kalanov M.U., Usmonov Sh.N., Rustamova V.M., Boboev A.Yu. Crowth, structure and properties of GaAs-based $(GaAs)_{1-x-y}(Ge_2)_x(ZnSe)_y$ epitaxial films // Semiconductors, Surfaces, interfaces and thin films. – UK. 2016. - V.50, №1. - P.59-65.

50. Boboev A.Yu., Kalanov M.U., Zaynabidinov S.Z. Influence of temperature on current-voltage characteristics of n-GaAs-p-$(GaAs)_{1-x-y}(ZnSe)_x(Ge_2)_y$ heterostruct ures // Mediterranean Journal of Physics. - UK. 2016. - 1(1). - P.12-15.

51. Саидов А.С., Зайнабидинов С.З., Каланов М.У., Бобоев А.Й., Кутлимуротов Б.Р. Особенности фоточувствительности n(GaAs)-p$(GaAs)_{1-x-y}(ZnSe)_x(Ge_2)_y$ структур с квантовыми точками // Гелиотехника. – Узбекистан, Ташкент. 2015. - №3. - С.59-62.

52. Саидов А.С., Лейдерман А.Ю., Рахмонов У.Х., Саидов М.С. Вольтамперная характеристика pSi-n$(ZnSe)_{1-x-y}(Si_2)_x(GaP)_y$ структур при различных температурах // Доклады Академии Наук РУз. – Узбекистан, Ташкент. 2016. - №4. - С.15-17.

53. Kurbanov S.S., Kang T.W. Correlation among heat treatment induced defects and an emission line near 3.31 eV in ZnO nanocrystals // Uzbek Journal of Physics. – Uzbekistan, Tashkent. 2015. – V.17, №4. - P.234-241.

54. Kurbanov S.S., Jeon H.C., Shaymardanov Z.Sh., Rakhimov R.Y, Kang T.W. Photoluminescence from porous textured ZnO films grown by chemical bath deposition // Elsevier, Journal of luminescence. - Netherland, Amsterdam. 2016. - 170. - P.168-173.

55. Kurbanov S.S., Kang T.W. Effect of ultraviolet-illumination and sample ambient on photolunescence from zinc oxide nanocrystals // Elsevier, Journal of luminescence. - Netherland, Amsterdam. 2015. - 158. - P.99-102.

56. Kurbanov S.S., Rakhimov R.Y, Shaymardanov Z.Sh., Kang T.W. UV irradiation-induced modification of photonic band gap and birefringence in artificial opal nanocomposite // Elsevier, Optics Communications. - Netherland, Amsterdam. 2012. - 285. - P.2642-2645.

57. Kurbanov S.S., Yang W.Ch., Kang T.W. Kelvin probe force microscopy of defects in ZnO nanocrystals associated with emission at 3.31 eV // Applied Physics Express. – Japan. 2011. - 4, 021101. - P.1-3.

58. Kurbanov S.S., Igamberdiev Kh.T., Kang T.W. The UV-laser induced heating effect on photoluminescence from ZnO nanocrystals deposited on different substrates // Journal of Physics D: Applied Physics.-UK. 2010.-43, 115401.- P.1-6.

59. Kist A.A., Mukhamedshina N.M., Ibragimova E.M. Radiolysis of ZnSe(Te,O) scintillators at neutron and gamma-irradiation // Czechoslovak Journal of Physics. – Prague. 2003. - V.53, Suppl.A. - P.375-381.

60. Кульчин Ю.Н., Дзюба В.П., Щербаков А.В. Спектр пропускания света диэлектрическими наночастицами в объемных гетерокомпозитах // Физика и техника полупроводников. - Санкт Петербург, 2009. - Т.43, №3. - С.349-356.

61. Денисов Г.А., Охотников К.С. Исследование ядерного квадропольного взаимодействия в ZnO методом возмущенных угловых корреляций ядерных излучений // Физика твердого тела.- Санкт Петербург, 2010. - Т.52,№3.- С.446-451.

62. Покропивный В.В., Касумов М.М. Получение и механизм роста наноструктур из оксида цинка в дуговом разряде // Письма в журнал технической физики. - Санкт Петербург, 2007. – Т.33, №1. - С.88-94.

63. Toumiat A., Achour S., Harabi A., Tabet N., Boumaour M. and Maallemi M. The role of nitrogen in the synthesis of nano ZnO photo-ctalytic system // Nanotechnology. - New York, 2006. – 17. - P.658-663.

64. Kripal R., Gupta A.K., Srivastava R.K., Mishra Sh.O. Photoconductivity and photoluminescense of ZnO nanoparticles synthesized via co-precipitation method // Journal of Spectrochimica Acta, Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy – Elsevier. 79 (2011), P.1605-1612.

65. Лянгузов Н.В., Кайдашев В.Е., Кайдашев Е.М., Абдулвахидов К.Г. Исследования толщины медного катализатора и пленочного подслоя на морфологию наностребней ZnO // Письма в ЖТФ. - Санкт Петербург, 2011. – Т.37, №5. - С.1-8.

66. Алышев С.В., Забенжайлов А.О., Миронов Р.А., Козловский В.И., Дианов Е.М. Формирование полупроводниковых 3D наноструктур на основе ZnSe // Физика и техника полупроводников. - Санкт Петербург, 2010. - Т.44, №1. - С.75-67. Лисицкий О.Л., Кумеков М.Е., Кумеков С.Е., Теруков Е.И. Поликристаллический тонкопленочный гетеропереход n-ZnO/p-CuO // Физика и техника полупроводников. - Санкт Петербург, 2009. – Т.43, №6. – С.794-796.

68. Shaikh A.F., Arbuj S.S., Tamboli M.S., Naik S.D., Rane S.B., Kale B.B. ZnSe/ZnO Nano-Heterostructures for Enhanced Solar Light Hydrogen Generation // Chemistry select, Materials Science inc. Nanomaterials & Polymers. - Germany. 2017. – 2. – P.9174-9180.

69. Копач В.Р., Клепиков Е.С., Клочко Н.П., Хрипунов Г.С., Корсун В.Е., Любов В.Н., Кириченко М.В., Копач А.В. Структура и свойств электроосажденных в импульсном режиме наноструктурированных массивов ZnO и нанокомпозитов ZnO/Ag на их основе // Физика и техника полупроводников. - Санкт Петербург, 2017. – Т.51, №3. – С.348-357.

70. Говань Л.А., Заботнов С.В., Тимошенко В.Ю., Кашкаров П.К. Учет динамической деполяризации в модели эффективной среды для описания оптических свойств анизотропных наноструктурированных полупроводников // Физика и техника полупроводников. - Санкт Петербург, 2009. - Т.43, №2. - С.230-234.

71. Грузинцев А.Н., Емельченко Г.А., Редькин А.Н., Волков В.Т. Зависимость порога лазерной генерации наносержней ZnO от их длины // Физика и техника полупроводников. - Санкт Петербург, 2010. - Т.44, №9. - С. 1254-1259.

72. Грузинцев А.Н., Емельченко Г.А., Редькин А.Н., Волков В.Т., Якимов Е.Е., Висимберга Д. (Visimberga G.). Модовая структура излучения лазеров из наностержней ZnO с одним металлическим зеркалом // Физика и техника полупроводников. - Санкт Петербург, 2010, - Т.44, №9.- С. 1274-1279.

73. Грузинцев А.Н., Волков В.Т. Модификация электрических и оптических свойств пленок ZnO под действием ультрафиолетового излучения // Физика и техника полупроводников. - Санкт Петербург, 2011. – Т.45, №11. – С.1476-1480.

74. Бураков С., Невар Е.А., Неделько М.И., Тарасенко Н.В. Образование наночастиц оксида цинка при электрических разрядах в воде // Письма в ЖТФ. - Санкт Петербург, 2008. – Т.34, №16. – С.1-8.

75. Kaps S., Bhowmick S., Gröttrup J., Hrkac V., Stauffer D., Guo H., Warren O.L., Adam J., Kienle L., Minor A.M., Adelu ng R., Mishra Y.K. Piezoresistive Response of Quasi-One-Dimensional ZnO Nanowires Using an in Situ Electromechanical Device // American Chemical Society, - America. 2017. - 2. - P. 2985-2993.

76. Буланый М.Ф., Воровский В.Ю., Коваленко А.В., Хмеленко О.В. Синтез нанопорошков ZnO и ZnO:Mn методом ультразвукового пиролиза аэрозоля // Журнал нано- та електронної фізики, Украина. 2016. – Т.8, №2. 02043. - С.1-5.

77. Бондарь Н.В. Перколяция и люминесценция экситонов в двухфазных структурах SiO_2/ZnO с большой плотностью и случайным распределением квантовых точек по сферической поверхности // Физика и техника полупроводников. - Санкт Петербург, 2011. – Т.45, №4. - С. 481-487.

78. Махний В. П., Слетов М. М., С. В. Хуснутдинов Механизмы люминесценции слоев оксида цинка, полученных методом изовалентного замещения // Оптический журнал. – Санкт Петербург. 2009. - 76, 6. С.59-62.

79. Slyotov M.M., Gavaleshko O.S., Kinzerska O.V. Preparation and Luminescent Properties of α-ZnSe Heterolayers with Surface Nanostructure // Journal of nano- and electronic physics. Ukraine. 2017. - V.9, №5. 05046 - P.1-3.

80. Будкин Г.В., Еременко М.В., Резницкий А.Н. Перенос заряда и энергии в двойных асимметричных квантовых ямах с квантовыми точками // Журнал экспериментальной и теоритической физики, Москва. 2017. – Т.151, №5. –С. 870-882.

81. Лашкарев Г.В., Карпина В.А., Лазоренко В.И., Евтушенко А.И., Штеплюк И.И., Храновский В.Д. Свойства оксида цинка при низких и средних температурах // Физика низких температур. -Харьков, 2011.-Т.37,№3.-С.289-300.

82. Александрова Е.Л., Лебедев Э.А., Константинова Н.Н., Алешин А.Н. Эффекты переключения в композитных пленках на основе сопряженного полимера – полифлуорена и наночастиц ZnO // Физика и техника полупроводников. - Санкт Петербург, 2010. - Т.52, №2. - С. 393-396.

83. Горбатенко Л.С., Новодворский О.А., Храмов О.Д., Черебыло Е.А., Панченко В.Я. Создание и исследование гетерогенных переходов между пленками ZnO *n*-типа и кремниевыми подложками *p*- и *n*- типа // Концентрированные потоки энергии в космической технике электронике,

экологии и медицине, Труды IX Межвузовской научной школы молодых специалистов. – Москва. 2008. С. 84-87.

84. Goglewski M., Guziewicz E., Kopalko K., Luka G., Lukasiewicz M.I., Krajewski T., Witkowski B.S., Gieraltowska S. Zinc oxide for electronic, photovoltaic and optoelectronic application // Fizika Nizkikh Temperatur. - Kharkov, Ukraine, 2011. - 37(3). - P.301-307.

85. Грузинцев А.Н., Емельченко Г.А., Масалов В.М. Фотолюминесценция ZnO, инфильтрованного в трехмерный фотонный кристалл // Физика и техника полупроводников. - Санкт Петербург, 2009.- Т.43, №8. - С.1054-1059.

86. Шкумбатюк П.С. Фотоэлектрические свойства нитевидных кристаллов ZnO // Физика и техника полупроводников. - Санкт Петербург. 2018. – Т.52, №7. – С.741-744.

87. Hong K.J., Jeong T.S. Growth and optical absorption spectra of ZnO films grown by pulsed laser deposition // Journal of crystal growth. - North-Holland, 2005. - 280. - P.545-550.

88. Шкумбатюк П. С. Свойства нитевидных кристаллов ZnO, полученных под действием излучения Co_2-лазера // Физика и техника полупроводников. - Санкт Петербург, 2010. - Т.44, №8. - С. 1147-1150.

89. Look D.C. Progress in ZnO materials and devices //Journal of Electronic Materials. - Springer Science - Business Media, 2006. - V.35, №6, - P.1299-1305.

90. Бобров М.А., Торопов А.А., Иванов С.В., El-Shaer A., Bakin A., Waag A. Экситонный спектр квантовых ям ZnO/ZnMgO // Физика и техника полупроводников. - Санкт Петербург, 2011. - Т.45, №6. - С.783-787.

91. Верменичев Б.М., Лисицкий О.Л., Кумеков М.Е., Кумеков С.Е., Теруков Е.И., Токмолдин С.Ж. Электрофизичекие свойства гетероструктур *n*-ZnO/*p*-CuO // Физика и техника полупроводников. - Санкт Петербург, 2007. – Т.41, №3. - С.298-300.

92. Водопьянов Л.К., Козырев С.П., Садофьев Ю.Г. Решеточная ИК-спектроскопия эпитаксиальных слоев $Zn_{1-x}Cd_xSe$, выращенных на подложке

GaAs методом молекулярно-лучевой эпитаксии // Физика твердого тела. - Санкт Петербург, 1999. – Т.41, №6. - С.982-985.

93. Лашкова Н.А., Максимов А.И., Рябко А.А., Бобков А.А., Мошников В.А., Теруков Е.И. Синтез наноструктур на основе оксида цинка для создания гетероструктурных фотовольтаических элементов // Физика и техника полупроводников. - Санкт Петербург, 2016.- Т.50, №9. - С.1276-1282.

94. Cho S., Jang J.W., Kim J., Lee J.S., Choi W., Lee K.H. Three-Dimensional Type II ZnO/ZnSe Heterostructures and Their Visible Light Photocatalytic Activities // American Chemical Society, Langmuir. - Washington, US. 2011. - 27. -P.243-250.

95. Wang L., Tian G., Chen Y., Xiao Y., Fu H. In situ formation of ZnO\ZnSe nanonail array as photoelectrode for enhanced photoelectrochemical water oxidation performance // The Royal Society of Chemistry, Nanoscale. - UK. 2016.-1-3.-P.1-11.

96. Litton C.W., Reynolds D.C., Collins T.S. Zinc oxide materials for electronic and optoelectronic device applications. John Wiley & Sonc, Ltd. - United Kingdom, 2011. – P. 113-130.

97. Nie B., Luo L.B., Chen J.J., Hu J.G., Wu Ch.Y., Wang L., Yu Y.Q., Zhu Z.F., Jie J.Sh. Fabrication of p-type ZnSe:Sb nanowires for high-performance ultraviolet light photodetector // Nanotechnology, - UK, 2013.-24, 095603.-P. 1-8.

98. Дубинин С.Ф., Соколов В.И., Теплоухов С.Г., Пархоменко В.Д., Груздев Н.Б. Неоднородные искажения решетки в кристалле $Zn_{1-x}Cr_xSe$ // Физика твердого тела. - Санкт Петербург, 2006. – Т.48, №12. - С.2151-2156.

99. Дубинин С.Ф., Соколов В.И., Пархоменко В.Д., Максимов В.И., Груздев Н.Б. Влияние легирования ионами никеля на структурное состояние кристалла оксида цинка // Физика твердого тела. - Санкт Петербург, 2009. – Т.51, №10. - С.1905-1908.

100. Атрощенко Л.В., Воронкин Е.Ф., Галкин С.Н., Лалаянц А.И., Рыбалка Т.А., Рыжиков В.Д., Федоров А.Г. Влияние примеси теллура на

кристаллическую структуру ZnSe // Неорганические материалы. - Москва, 2004. - Т.40, №6. - С.656-659.

101. Максимов В.И., Дубинин С.Ф., Пархоменко В.Д., Суркова Т.П. Динамические деформации кристаллической решетки сфалерита в соединении $Zn_{1-x}Co_xSe$ (x = 0.01) // Физика твердого тела. - Санкт Петербург, 2011. – Т.53, №11. - С.2093-2096.

102. Станчик А.В., Гременок В.Ф., Башкиров С.А., Тиванов М.С., Юшкенас Р.Л., Новиков Г.Ф., Герайтис Р., Саад А.М. Микроструктура и комбинационные рассеяние света тонких пленок $Cu_2ZnSnSe_4$, осажденных на гибкие металлические подложки // Физика техника полупроводников. - Санкт Петурбург, 2018. - Т.52, №2. - С.227-232.

103. Елюхина О.В., Соколовский Г.С., Кучинский В.И. Самоорганизация изоэлектронных примесей Mg и O в ZnSe // Физика и техника полупроводников. - Санкт Петербург, 2007. – Т.41, №2. – С.129-133.

104. Федеренко О.А., Дубина Н.Г., Христьян В.А., Терзин И.С. Обработка поверхности заготовок для изготовления CdZnTe-детекторов // Физика и техника полупроводников. - Санкт Петербург, 2011. - Т.45, №8. -С.1126-1129.

105. Ryzhikov V., Starzhinskiy N., Gal’chinetskii L., Gashin P., Kozin D., Danshin E. New Semiconductor Scintillators ZnSe(Te,O) and Integrated Radiation Detectors Based Thereon // Ieee transactions on nuclear science. - Washington, US. 2001. - V.48, №3. - P.356-359.

106. Старжинский Н.Г., Зеня И.М., Катрунов К.А., Рыжиков В.Д. Разработка сцинтилляторов на основе соединений $A^{II}B^{VI}$ для медицинского и технического радиационного приборостроения // Технология и конструирование в электронной аппаратуре, Материалы электроники. Одесса. 2009. - № 3. С.51-58.

107. Ryzhikov V.D., Koshkin V., Starzhynskyi N., Ibragimova E., Gafarov A., Kist A., Oksengendler B., Gal’chinetskyi L., Katrunov K., Galkin S., Silin V. Radiation effects in semiconductor scintillators based on zinc selenide // Вопросы атомной науки и техники. - Харьков, 2003. – 3, 83. - С.138-142.

108. Ильчук Г.А., Рудь В.Ю., Рудь Ю.В., Бекимбетов Р.Н., Иванов-Омский В.И., Украинец Н.А. Фоточувствительность структур на основе монокристаллов ZnSe // Физика и техника полупроводников. - Санкт Петербург, 2000. – Т.34, №7. – С.809-813.

109. Блашкив В.С., Манжара В.С., Ткачук П.Н., Цмоць В.М. Термовысвечивание селенида цинка, легированного акцепторными примесями // Физика и техника полупроводников. - Санкт Петербург, 1980. – Т.14, №8. – С.1621-1624.

110. Ваксман Ю.Ф., Павлов В.В., Ницук Ю.А., Пуртов Ю.Н., Насибов А.С., Шапкин П.В. Оптическое поглощение и диффузия хрома в монокристаллах ZnSe // Физика и техника полупроводников. - Санкт Петербург, 2005.- Т.39, №4. - С.401-404.

111. Ваксман Ю.Ф., Павлов В.В., Ницук Ю.А., Пуртов Ю.Н., Насибов А.С., Шапкин П.В. Получение оптические свойства монокристаллов ZnSe, легированных кобальтом // Физика и техника полупроводников. - Санкт Петербург, 2006. – Т.40, №7. – С.815-818.

112. Ваксман Ю.Ф., Ницук Ю.А., Яцун В.В., Насибов А.С., Шапкин П.В. Влияние примеси железа на люминесценцию и фотопроводимость кристаллов ZnSe в видимой области спектра // Физика и техника полупроводников. - Санкт Петербург, 2011. – Т.45, №9. - С.1171-1174.

113. Горкавенко Т.В., Зубкова С.М., Макара В.А., Русина Л.Н. Температурная зависимость зонной структуры полупроводниковых соединений типа вюртцита: ZnS, ZnSe, ZnTe, CdTe // Физика и техника полупроводников. - Санкт Петербург, 2007. – Т.41, №8. - С.908-916.

114. Клочихин А.А., Пермогоров С.А., Резницкий А.Н. Оптические спектры и «хвост» плотности состояний неупорядоченного твердого раствора $ZnSe_{1-c}Te_c$ // Физика твердого тела.-Санкт Петербург, 1998.–Т.40,№8.-С.1420-1425.

115. Морозова Н.К., Мидерос Д.А., Данилевич Н.Д. Поглощение, спектры возбуждения люминесценции и инфракрасного пропускания кристаллов

ZnS(O)-ZnSe(O) в модели непересекающихся зон // Физика и техника полупроводников. - Санкт Петербург, 2009. – Т.43, №2. – С.174-179.
116. Махний В.П., Слетов А.М., Ткаченко И.В. Влияние вакуумного отжига на краевую люминесценцию нелегированного селенида цинка // Физика и техника полупроводников.- Санкт Петербург, 2004.–Т.38,№9.–С.1034-1035.
117. Gnatyuk V.A. Spectroscopic studies of ZnSe crystals subjected to lazer irradiation//Physica Status Solidi (A).-Berlin-Springer,1999.-175,(1).-P.437-441.
118. Днепровский В.С., Жуков Е.А., Козлов М.В., Wumaier T., Hieu Dau Sy, Артемьев М.В. Насыщение поглощения и процессы самовоздействия при резонансном возбуждении основного экситонного перехода в коллоидных квантовых точках CdSe/ZnS // Физика твердого тела. - Санкт Петербург, 2010. – Т.52, №9. - С.1809-1814.
119. Зобов Е.М., Зобов М.Е., Габибов Ф.С., Камилов И.К., Маняхин Ф.И., Наими Е.К. Влияние ультразвуковой обработки на фотоэлектрические и люминесцентные свойства кристаллов ZnSe // Физика и техника полупроводников. - Санкт Петербург, 2008. – Т.42, №3. – С.282-285.
120. Иванова Г.Н., Касиян В.А., Недеогло Д.Д. Фотолюминесценции кристаллов *n*-ZnSe, легированных донорной и акцепторной примесями из солевого расплава LiCl // Физика и техника полупроводников. - Санкт Петербург, 1997. – Т.31, №11.-С.1327-1331.
121. Валах М.Я., Вуйчик Н.В., Стрельчук В.В., Сорокин С.В., Шубина Т.В., Иванов С.В., Кольев П.С. Низкотемпературная антистоксова фотолюминесценция в наноструктурах CdSe/ZnSe // Физика и техника полупроводников. - Санкт Петербург, 2003. – Т.37, №6. – С.724-729.
122. Вакулинко О.В., Кравченко В.Н., Рыжиков В.Д., Силин В.И., Старжинский Н.Г. Влияние сверхстехиометрических компонентов на спектрально–кинетические характеристики люминесценции изовалентно легированных кристаллов ZnSe // Физика и техника полупроводников. - Санкт Петербург, 1997. – Т.31, №10. - С.1211-1215.

123. Иванова Г.Н., Матвеева Т.Л., Недеогло Д.Д., Новиков Б.В., Талалаев В.Г. Межпримесная излучательная рекомбинация в сильно легированном компенсированном селениде цинка // Физика и техника полупроводников. - Санкт Петербург, 1986. – Т.20, №2. – С.378-381.

124. Гривул В.И., Махний В.П., Слетов М.М. Природа краевой люминесценции диффузионных слоев ZnSe:Sn // Физика и техника полупроводников. – Санкт Петербург, 2007. – Т.41, №7. – С.806-807.

125. Иванова Г.Н., Касиян В.А., Недеогло Н.Д., Недеогло Д.Д., Симашкевич А.В. Структура центров и механизмы высокотемпературного голубого излучения селенида цинка // Физика и техника полупроводников. - Санкт Петербург, 1998. -Т.32, №2. - С.178-182.

126. Давыдов А., Страхов Л.П., Целищев С.Л. Роль объемных глубоких центров в формировании поверхностной фотоЭДС в низкокомных монокристаллах ZnSe // Физика и техника полупроводников. - Санкт Петербург, 1992. - Т.26, №1. – С.159-162.

127. Ваксман Ю.Ф., Ницук Ю.А., Пуртов Ю.Н., Шапкин П.В. Собственные и примесные дефекты в монокристаллах ZnSe:In, полученных методом свободного роста // Физика и техника полупроводников. - Санкт Петербург, 2001. -Т.35, №8. - С.920-926.

128. Сиркели В.П. Исследование электронных и излучательных процессов в монокристаллах селенида цинка, легированных золотом.: Автореф. дис. докт. физ.-мат.наук. - Кишинев: Молдавский Государственный Университет, 2005. - 21с.

129. Балтрамеюнас Р.А., Войцеховский А.В., Куокштис Э., Ткачук П.Н. Краевое излучение монокристаллов ZnSe, легированных Ga и As // Физика и техника полупроводн Санкт Петербург, 1979.- Т.13, №1. - С.130-133.

130. Baltrameyunas R.A., Vaitkus Yu.Yu., Vishchakas Yu., Gavryushin V.I. Spectral and polarization investigation of two-photon absorption semiconductors of group A^2B^6 // Izvestiya Akademii Nauk SSSR. Seriya Fizicheskaya. - St. Petersburg, 1982. - 46(8). - P.1442-1451.

131. Baltrameyunas R.A., Vaitkus Yu.Yu. and Gavryushin V.I. Light absorption by nonequilibrium, two-photon-generated, free and localized carriers in ZnTe single crystals // Soviet Physics Journal of Experimental ana Theoretical Physics, American Institute of Physics.-Melville, New-York, 1984.-60(1).-P.43-48.
132. Baltrameyunas R.A., Baubinas R., Vaitkus Yu.Yu., Gavryushin V.I. and Rachyukaitis G. Deep levels in ZnSe single crystals studied by nonlinear absorption spectroscopy // Soviet Physics-Solid State, American Institute of Physics. - Melville, New-York, 1985. – 27 (2). - P.227-231.
133. Балтрамеюнас Р.А., Гаврюшин В.И., Рачюкайтис Г., Кубертавичюс В. Глубокие локальные уровни как виртуальные промежуточные состояния процесса двухфотонного поглощения в кристаллах ZnO и ZnSe // Физика и техника полупроводников.- Санкт Петербург, 1988. – Т.30,№4. - С.1088-1097.
134. Балтрамеюнас Р.А., Жукаускас А., Стяпанкявичюс В. Неоднородное уширение полосы излучения электронно-дырочной плазмы в кристаллах ZnSe // Физика и техника полупроводников. - Санкт Петербург, 1988. – Т.30, №6. - С. 1832-1834.
135. Baltrameyunas R.A., Gavryushin V.I., Raciukaitis G., Ryzhikov V., Kazlauskas A. and Kubertavichyus V. Spectroscopy of deep centre in ZnSe:Te single crystals based on lazer modulation of two-stage absorption // Soviet Physics-Semiconductors, American Institute of Physics, - Melville, New-York**,** 1988. – 22 (7). - P.738-743.
136. Балтрамеюнас Р.А., Гаврюшин В.И. Нелинейная спектроскопия глубоких центров в халькогенидах цинка // Неорганические материалы. - Санкт Петербург, 1989. – Т.25, №11. – С.1824-1831.
137. Квит А.В., Медведев С.А., Клевков Ю.В., Зайцев В.В., Онищенко Е.Е., Клоков А.В., Багаев В.С., Цукунов А.В., Пересторонин А.В., Якимов М.В. Оптическая спектроскопия глубоких состояний ZnTe // Физика и техника полупроводников. - Санкт Петербург, 1998.- Т.40, №6. - С.1010-1017.
138. Иванова Г., Недеогло Д., Симашкевич А., Сушкевич К. Голубая фотолюминесценция кристаллов ZnSe при сильном лазерном возбуждении //

Физика и техника полупроводников. - Санкт Петербург, 1980. - Т.14, №1.- С.31-36.

139. Иванова Г.Н., Касиян В.А., Недеогло Д.Д., Опря С.В. Влияние способа легирования кристаллов *n*-ZnSe медью на структуру центров свечения длинноволновой люминесценции // Физика и техника полупроводников. - Санкт Петербург, 1998. – Т.32, №2. – С.171-177.

140. Слетов А.М. Краевая люминесценция селенида цинка, легированного изовалентной примесью магния // Письма в ЖТФ. - Санкт Петербург, 2001. – Т.27, №2. - С.48-50.

141. Морозова Н.К., Каретников И.А., Блинов В.В., Гаврищук Е.М. Исследование центров люминесценции, обязанных присутствию меди и кислорода в ZnSe // Физика и техника полупроводников. - Санкт Петербург, 2001, - Т.35, №1. - С.25-33.

142. Морозова Н.К., Каретников И.А., Плотниченко В.Г., Гаврищук Е.М., Яшина Э.В., Иконников В.Б. Преобразование центров люминесценции CVD-ZnS при газостатировании // Физика и техника полупроводников. - Санкт Петербург, 2004. – Т.38, №1. - С.39-43.

143. Морозова Н.К., Мидерос Д.А., Галстян В.Г., Гаврищук Е.М. Особенности спектров люминесценции кристаллов ZnS(O) и -ZnS□Cu(O) с позиций теории непересекающихся зон // Физика и техника полупроводников. - Санкт Петербург, 2008. – Т.42, №9. - С.1039-1045.

144. Морозова Н.К., Каретников И.А., Голуб К.В., Данилевич Н.Д., Лисицын В.М., Олешко В.И. Влияние кислорода на электронную зонную структуру ZnS // Физика и техника полупроводников. - Санкт Петербург, 2005. - Т.39, №5. - С.513-520.

145. Морозова Н.К., Мидерос Д.А., Гаврищук Е.М., Галстян В.Г. Роль фоновых примесей O и Cu в оптике кристаллов ZnSe с позиций теории непересекающихся зон // Физика и техника полупроводников. - Санкт Петербург, 2008. – Т.42, №2. – С.131-135.

146. Махний В.П., Кинзерская О.В., Сенко И.М., Слётов А.М. Высокотемпературная люминесценция кристаллов ZnSe:Yb // Технология и конструирование в электронной аппаратуре, Материалы электроники. Одесса. 2016. - №2, 3. – С.37-40.

147. Puff W., Brunner S., Balogh A.G., Mascher P. Induced Defects in ZnSe and ZnTe by Electron and Proton Irradiation and Defect-Annealing Behaviour // Physica Status Solidi (B). - American Institute of Physics, Berlin, 2002. - 229 (1). - P.329-332.

148. Bonard J-, Ganière J-D, Vanzetti L, Paggel J.J., Sorba L., Franciosi A., Hervè D., Molva E. Combined transmission electron microscopy and cathodoluminescence studies of degradation in electron-beam-pumped $Zn_{1-x}Cd_xSe/ZnSe$ // Journal of applied physics. - American Institute of Physics, 1998. – V.84, №3. - P.1263-1273.

149. Котляревский М.Б., Рогозин И.В., Мараховский А.В. Кинетика дефектообразования в ZnO в потоке радикалов кислорода // Физика и техника полупроводников. - Санкт Петербург, 2005.-Т.39, №6. - С.641-646.

150. Махний В.П., Слетов А.М. Фотолюминесценция области пространственного заряда контактов металл – селенида цинка // Физика и техника полупроводников.- Санкт Петербург,1998.-Т.32, №10.-С.1210-1212.

151. Федотов Я.А., Супалов В.А., Семенюк Н.П., Ванюков А.В., Кондауров Н.М. Электролюминесценция гетеропереходов *p*-ZnTe-*n*-CdS_xSe_{1-x} и *p*-ZnTe-*n*-CdS // Физика и техника полупроводников. - Санкт Петербург, 1971. – Т.5, №3. - С.390-393.

152. Жмурко А.И., Рожко А.Х. Предпробойная электролюминесценция кристаллов ZnTe<Mn> // Физика и техника полупроводников. - Санкт Петербург, 1984. – Т.18, №5.- С.920-922.

153. Katayama K., Matsubara H., Nakanishi F., Nakamura T., Doi H., Saegusa A., Mitsui T., Matsuoka T., Irikura M., Takebe T., Nishine S., Shirakawa T. ZnSe-based white LEDs // Journal of crystal growth. - North-Holland, 2000. - 214/215. - P.1064-1070.

154. Salcedo J.C., Giraldo J. An approximation to the optical absorption spectra of the ternary compound $ZnSe_xTe_{1-x}$ // Revista mexicana de fisica 44 Suplemento 3, 1998. – P.119-121.
155. Кульчицкий Н., Наумов А., Семенов В. Современные оптоэлектронные приборы на основе селенида цинка // Фотоника, Оптические устройства и систем. – Москва. 2015. – В.6, №54. – С.90-99.
156. Федотов Я.А., Супалов В.А., Мануйлова Т.П., Ванюков А.В., Кондауров Н.М. Краевое излучение теллурида цинка при возбуждении электролюминесценции в системе ZnTe-CdSe // Физика и техника полупроводников. - Санкт Петербург, 1971. – Т.5, №5. - С.852-857.
157. Вавилов В.С., Клюканов А.А., Сушкевич К.Д., Чукичев М.В., Резванов Р.Р., Сушкевич Е.К. Катодолюминесценция кристаллов ZnSe(Bi):Al // Физика и техника полупроводников.-Санкт Петербург, 1997. - Т.39, №9.-С.1526-1531.
158. Дегода В.Я., Софиенко А.А. Особенности люминесценции и электропроводимости селенида цинка при фото- и рентгеновском возбуждении // Физика и техника полупроводников. - Санкт Петербург, 2010. – Т.44, №5. – С.594-599.
159. Бродин М.С., Дегода В.Я., Кожушко Б.В., Софіэнко А.О. Високотемпературна рентгенопровідність особливо чистих кристалів селеніду цинку // Матеріали для сенсорів. - Украина, 2011.-Т.2(8), 4.- С.25-30.
160. Degoda V.Ya, Alizadeh M., Kovalenko N.O., Pavlova N. Yu. The dependencies of X-ray conductivity and X-ray luminescence of ZnSe Crystals on the Excitation intensity // Journal of Advances in Condensed Matter Physics. – Egypt, 2018, Article ID 1515978, P. 1÷8.
161. Degoda V.Ya, Alizadeh M., Kovalenko N.O., Pavlova N. Yu. V-I characteristics of X-ray conductivity and UV photoconductivity of ZnSe crystals // Journal of Applied Physics. – USA. 2018. - 123, 075702. - P.1÷10,
162. Акимов И.В., Ахекян А.М., Козловский В.И., Коростелин Ю.В., Шапкин П.В. Кластеры Te_n-центры эффективной излучательной рекомбинации в

$ZnSe_{1-x}Te_x$ (x≤0.2) // Физика твердого тела. - Санкт Петербург, 1985. -Т.27, №6. - С.1734-1741.

163. Зайцев С.В., Максимов А.А., Тартаковский И.И., Яковлев Д.Р., Baar A. Резонансное туннелирование носителей в фотовозбужденных гетероструктурах 2–го типа ZnSe/BeTe // Физика и техника полупроводников. - Санкт Петербург, 2008. – Т.42, №5.- С.555-559.

164. Георгабиани А.Н. Широкозонные полупроводники $A^{II}B^{VI}$ и перспективы их применения//Успехи Физических Наук. - Москва, 1974. - Т.113, №1. - С.129-155.

165. Титков И.Е., Зубрилов А.С., Делимова Л.А., Машовец Д.В. Белая электролюминесценция структуры ZnO/GaN // Физика и техника полупроводников. - Санкт Петербург, 2007. - Т.41, №5. - С.584-589.

166. Комарь В.К., Пузиков В.М. Монокристаллы группы $A^{II}B^{VI}$. Выращивание, свойства, применение / Институт монокристаллов. – Харьков, 2002 - С. 244.

167. Саидов А.С., Саидов М.С., Усмонов Ш.Н., Лейдерман А.Ю., Каланов М.У., Гаимназаров К.Г., Курмантаев А.Н. Выращивание пленок твердого раствора $(GaAs)_{1-x}(ZnSe)_x$ и исследование их структурных и некоторых фотоэлектрических свойств // Физика и техника полупроводников. - Санкт Петербург, 2011. – Т.53, №10. - С.1910-1919.

168. Платонов А.В., Кочерешко В.П., Яковлев Д.Р., Михайлов Г.В., Ossau W., Waag A., Landwehr G. Гигантская линейная поляризация фотолюминесценции в сверхрешетках типа II ZnSe/BeTe // Физика и техника полупроводников. - Санкт Петербург, 1999. – Т.33, №9. С.1093-1095.

169. Гуревич А.С., Кочерешко В.П., Платонов А.В., Зякин Б.А., Baar A., Ландвер Г. Таммовские интерфейсные состояния в периодических гетероструктурах ZnSe/BeTe // Физика твердого тела. - Санкт Петербург, 2005. -Т.47, №10. - С.1886-1893.

170. Бочкарева Л.В., Симашкевич А.В., Фердман Н.А. Влияние лазерного возбуждения на фотоэлектрические свойства гетеропереходов ZnSe-ZnTe //

Физика и техника полупроводников. - Санкт Петербург, 1972. – Т.6, №8. - С.1603-1604.

171. Aichele T., Tribu A., Bougerol C., Kheng K., Andre R., Tatarenko S. Defect-free ZnSe nanowire and nano-needle nanostructures // Applied Physics Letters – American Institute of Physics, USA, 2008. – 93 (14), 143106. – P.1-4.

172. Бондарь Н.В. Влияние процессов энергетической релаксации локализованных экситонов на спектр излучения одиночных квантовых ям ZnS-ZnSe // Физика твердого тела. - Санкт Петербург, 2000. - Т.42, №8. - С.1486-1491.

173. Барасюк Я.Н., Махний В.П., Слетов М.М., Стец Е.В. Оптические свойства слоев селенида цинка, полученных методом изовалентного замещения // Известия высших учебных заведений, Физика. - Томск, 2003. – 7. - С.87-90.

174. Рыжиков В.Д., Гринев Б.В., Ополонин А.Д., Лисецкая Е.К., Галкин С.Н. Кристаллы сцинтилляторов $A^{II}B^{VI}$ и детекторы на их основе для цифрофой радиографии // Вісник УМТ. – Украина, 2008. - №1, 1.- С. 106-121.

175. Коваленко А.В., Клименко С.М., Кушнир А.С., Омельченко С.А., Штамбур И.В., Якунин А.Я. Роль локальных центров при рекомбинации и переносе заряда в монокристаллах ZnS и ZnSe // Физика и техника полупроводников. - Санкт Петербург, 1979. – Т.13, №8. - С.1674-1677.

176. Коваленко А.В. Электрические свойства гетероструктур ZnSe/GaAs (100), выращенных методом фотостимулированной газофазной эпитаксии // Физика и техника полупроводников. - Санкт Петербург, 1997. - Т.31, №1. - С.11-14.

177. Юнович А.Э. Свет из гетеропереходов // Природа. - Москва, 2001. – Т.6. - С.38-46.

178. Mak V.T., Manzhara V.S., Beizym V.I., Khivrich V.I. The effect of gamma-irradiation on the bandgap width of ZnSe // Technical Physics Letters. - St. Petersburg, 2002. – V.28, №9. - P.757-758.

179. Атрощенко Л.В, Бурачас С.Ф, Гальчинецкий Л.П., Гринев. Б.В., Рыжиков В.Д., Старжинский Н.Г. Кристаллы сцинтилляторов и детекторов ионизирующих излучений на их основе // Под общей ред. Рыжиков В.Д. – Киев: Наукова Думка, 1998. – 311 с.

180. Harding J.H., Stoneham A.M. Defect energies in ZnSe // J. Phys. C: Solid State Phys., - Great Britain, 1982, - V.15. – P.4649-4659.

181. Гудков В.В., Лончаков А.Т., Жевстовских И.В., Соколов В.И., Груздев Н.Б., Петров С.Б. Ультразвуковые исследования фазового перехода в ZnSe:Ni // Физика низких температур. - Харьков, 2004. – Т.30, №11. – С.1214-1218.

182. Гудков В.В., Лончаков А.Т., Соколов В.И., Жевстовских И.В., Суриков В.Т. Адиабатические модули упругости в кристаллах ZnSe:Mn^{2+} и ZnSe:V^{2+} // Физика твердого тела. - Санкт Петербург, 2008. – Т.50, №9. - С.1707-1709.

183. Кашеринов П.Г., Лодыгин А.Н, Мартынов С.С., Хрунов В.С. Неполяризующиеся детекторы излучений на основе монокристаллов широкозонных полупроводников // Физика и техника полупроводников. - Санкт Петербург, 1999. – Т.33, №12. - С.1475-1478.

184. Ryzhikov V.D., Gal’chinetskyi L.P., Katrunov K., Lisetskaya E., Gavriluk V., Zelenskaya O., Starzhynskyi N.G., Chernikov V. Composite detector for mixed radiations based on CsI(Tl) and dispersions of small ZnSe(Te) crystals. // Nuclear instruments and methods in physics research. – Elsevier, Egypt. - A, 2005.- 540. - P.395-402.

185. Gavrylyuk V., Gal’chinetskyi L., Danshin E., Zelenskaya O., Katrunov K., Ryzhikov V.D., Starzhynskyi N., Chernikov V. Sensitivity studies of beta – radiation detector based on small- crystalline scintillator ZnSe(Te) // Вопросы атомной науки и техники. - Харьков, 2001. – Т.3, №38. – С.161-170.

186. Ильчук Г.А., Иванов-Омский В.И., Рудь В.Ю., Рудь Ю.В., Бекимбетов Р.Н., Украинец Н.А. Получение и оптоэлектронные явления в монокристаллах ZnTe и барьерах Шоттки на их основе // Физика и техника полупроводников. - Санкт Петербург, 2000. – Т.34, №11. - С.1327-1332.

187. Бланк Т.В., Гольдберг Ю.А. Полупроводниковые фотоэлектро-преобразователи для ультрафиолетовой области спектра // Физика и техника полупроводников. - Санкт Петербург,2003.–Т.37, №9. С.1025-1055.

188. Баранюк В.Е., Махний В.П. Механизмы прохождения тока в гетеропереходах теллурид-селенид цинка // Физика и техника полупроводников. - Санкт Петербург, 1997. – Т.31, №9.- С.1074-1076.

189. Михеев В.М. Гигантское теплосопротивление ZnSeNi при низких температурах // Физика твердого тела. - Санкт Петербург, 2003. - Т.45, №2. - С.227-230.

190. Robert W. Jansen, Otto F. Sankey. Theory of relative native-and impurity-defect abundances in compound semiconductors and the factors that influence them // Physical review, APS. - Lancaster PA, 1989. - 39 (5). – P.3192-3206.

191. Ittermann B., Welker G., Kroll F., Mai F., Marbach K., Peters D. Defect properties of implanted boron in ZnSe // Physical review, APS. - Lancaster PA, 1999. - 59 (4). - P.2700-2712.

192. Kwak K.W., Vanderbilt D., King-Smith R.D. First-principles study of phosphorus and nitrogen impurities in ZnSe // Physical review, APS. - Lancaster PA, 1995. - 52 (16). - P.11912-11919.

193. Махний В.П., Слетов М.М., Чабан Ю.Я. Дырочная проводимость в кристаллах селенида цинка, легированных элементами V группы из паровой фазы // Письма в журнал технической физики. - Санкт Петербург, 2000. - Т.26, №1. - С.13-16.

194. Байдуллаева А., Власенко А.И., Горковенко Б.Л., Мозоль П.Е. Стимулированная лазерной ударной волной активация примесей в кристаллах ZnSe // Физика и техника полупроводников. - Санкт Петербург, 1999. – Т.33, №11. - С.1303-1306.

195. Касиян В.А., Недеогло Д.Д., Опря С.В. Высокотемпературные аномалии кинетических коэффициентов в селениде цинка, легированном медью // Физика и техника полупроводников. - Санкт Петербург, 1994. – Т.28, №10. - С.1734-1741.

196. Ницук Ю.А., Ваксман Ю.Ф. Электрофизические свойства кристаллов ZnSe, легированных переходными элементами // ФТП - Санкт Петербург. 2017. - Т.51, №6. - С.783-786.

197. Кириченко Л.Г., Петренко В.Ф. Экспериментальные исследования процессов переноса электрического заряда дислокациями в ZnSe // Физика твердого тела. - Санкт Петербург, 1980. – Т.22, №2. - С.544-550.

198. Вавилов В.С., Клюканов А.А., Сушкевич К.Д., Чукичев М.В., Ававдех А.З., Резванов Р.Р. Полосы излучения связанных экситонов в кристаллах ZnSe и смешивание плазмонов и фононов // Физика твердого тела. - Санкт Петербург, 2001. – Т.43, №5. - С.776-778.

199. Георгобиани А.Н., Илюхина З.П., Левонович Б.Н., Сердюк Н.В. Электролюминесцентные характеристики светодиодов на основе ZnSe // ФТП. - Санкт Петербург, 1984. – Т.18, №3. - С.408-411.

200. Блажу А.И., Джуади Д., Касиян В.А., Мосейчук Г.С., Недеогло Д.Д. Кинетические свойства кристаллов *n*-ZnSe с радиационными дефектами // Физика и техника полупроводников. - Санкт Петербург, 1992. – Т.26, №5. - С.900-905.

201. Грушко Н.С., Солонин А.П. Влияние гамма облучения на электрофизические параметры светодиодов на основе InGaN/GaN // Прикладная физика, фотоэлектроника: элементная база и технология. – Москва, 2011. - №1. - С.92-95.

202. Гордеев Н.Ю., Иванов С.В., Копчатов В.И., Новиков И.И., Шубина Т.В., Ильинская Н.Д., Копьев П.С., Рейшер Г., Baar A., Ландвер Г. Повышенная деградационная устойчивость сине – зеленых $A^{II}B^{VI}$ светодиодов, не использующих легированных азотом слоев на основе ZnSe // Физика и техника полупроводников.- Санкт Петербург, 2001.-Т.35,№11.-С.1396-1400.

203. Анкудинов А., Дунаевский М., Марущак В., Титков А., Иванов С., Сорокин С., Шубина Т., Копьев П.С., Baar A., Ландвер Г. Морфология поверхностей (001) и (110) кристаллических слоев твердых растворов

соединений II-VI с большим содержанием ZnSe в атмосферных условиях // Физика твердого тела. - Санкт Петербург, 2000. - Т.42, №10. - С.1874-1881.

204. Махний В.П., Мельник В.В. Поверхностно – барьерный диод на основе селенида цинка с пассивирующим слоем окиси цинка // Письма в ЖТФ. - Санкт Петербург, 2003. – Т.29, №17. – С.23-27.

205. Саидов А.С., Кошчанов Э.А., Разаков А.Ш. О возможности улучшения структурного совершенства новых гетеропар GaAs-$(Ge_2)_{1-x}(ZnSe)_x$, Ge -$(Ge_2)_{1-x}(ZnSe)_x$, GaP- -$(Ge_2)_{1-x}(ZnSe)_x$, Si-$(Ge_2)_{1-x}(ZnSe)_x$ // Письма в ЖТФ. - Санкт Петербург, 1998. – Т.24, №2. - С.12-16.

206. Саидов А.С., Разаков А.Ш., Гаимназаров К.Г. Получение эпитаксиальных слоев твердого раствора $(GaAs)_{1-x}(ZnSe)_x$ из свинцового раствора-расплава // Письма в журнал технической физики. - Санкт Петербург, 2001. – Т.27, №22. - С.86-88.

207. Gleim Th., Heske C., Umbach E., Schumacher C., Gundel S., Fashinger W., Fleszar A., Ammon Ch., Probst M., Steinrück H.P. Formation of the ZnSe/(Te/)GaAs(100) heterojunction // Surface science. – Wurzburg, Germany, 2003. - 531. - P.77-85.

208. Ю. А. Осипьян, В. Ф. Петренко Экспериментальное наблюдение влияния электрического поля на пластическую деформацию кристаллов ZnSe // Письма в ЖЭТФ. - Санкт Петербург, 1973.- 17 (10).- С.555 - 557.

209. Комащенко А.В., Комащенко В.Н., Колежук К.В., Шереметова Г.И., Фурсенко В.Д., Бобренко Ю.Н. Энергия внутренней ионизации в соединениях $A^{II}B^{VI}$ // Физика и техника полупроводников. - Санкт Петербург, 2002. – Т.36, №3. - С.305-308.

210. Гашин П.А., Симашкевич А.В., Шербан Д.А. Фоточувствительные эпитаксиальные гетеропереходы ZnSe-ZnTe // Физика и техника полупроводников. - Санкт Петербург, 1978. – Т.12, №1. - С.180-182.

211. Садофьев Ю.Г., Литвинов В.Г. Токовая релаксационная спектроскопия глубоких центров в тонких слоях ZnSe и квантоворазмерных структурах

$Cd_xZn_{1-x}Se$/ZnSe на GaAs (001) // Конденсированные среды и межфазные границы. - Воронеж, 2001. – Т.3, №2. - С.188-193.

212. Рогозин И.В., Георгабиани А.Н., Котляревский М.Б., Дацкевич Н.П. Структурные и электролюминесцентные свойства гетероперехода *n*-ZnO/*p*-GaN:Mg // Неорганические материалы. - Санкт Петербург, 2010. - Т.46, №11. - С.1285-1289.

213. Ванюков А.В., Киреев П.С., Фигуровский Е.Н., Коровин А.П., Вишнякова З.П. О свойствах гетеропереходов *n*-CdSe-*p*-ZnTe // Физика и техника полупроводников. - Санкт Петербург, 1969.-Т.10, №8. - С.1552-1554.

214. Саидов М.С. Выбор примесей для фотовольтаического эффекта в широкозонных полупроводниках // Гелиотехника. - Ташкент, 2003. - Т.3 - С.84-87.

215. Колосов С.А., Клевков Ю.В., Плотников А.Ф. Транспортные явления в крупнозернистых поликристаллах CdTe // Физика и техника полупроводников. - Санкт Петербург, 2004. - Т.38, №3. - С.305-309.

216. Беляев А.П., Рубец В.П., Тошходжаев Х.А. Процессы токопереноса в гетероструктуре In_2O_3-ZnSe-In с субмикронным слоем селенида цинка // Физика и техника полупроводников. - Санкт Петербург,1992. - Т.26,№5. - С.935-941.

217. Неизвестный И.Г., Супрун С.П., Талочкин А.Б., Шумский В.Н., Ефанов А.В. Квантовые точки Ge в ненапряженной гетеросистеме GaAs/ZnSe/Ge/ZnSe // Физика и техника полупроводников. - Санкт Петербург, 2005. – Т.39, №1. – С.1100-1105.

218. Georgobiani A.N., Kotlyarevskii M.B., Dementev B.P., Mikhalenko V.N., Serdyuk N.V., Urusov B.G., Yakubovich N.I. Annealing of radiation-induced defects in ion-implanted $A^{II}B^{II}$ single crystals // Soviet Physics Journal. – Tomsk, 1989. – 33 (3). - P.198-203.

219. Емцев В.В., Николоев Ю.А., Полоскин Д.С., Рудь В.Ю., Рудь Ю.В., Теруков Е.И., Якушев М.В. Фоточувствительность гетерофотоэлеменотов

$ZnO/CdS/Cu(In,Ga)Se_2$ при гамма - облучения // Физика и техника полупроводников. - Санкт Петербург, 2005. – Т.39, №12. - С.1455-1458.

220. Рыжиков В.Д., Старжинский Н.Г., Гальчинский Л.П., Силин В.И. Способ получения полупроводникового материала n-типа на основе селенида цинка // Патент. – Украина. 2011. – С. 1-6.

221. Krasnov A.N., Purtov Yu.N., Vaksman Yu.F., Serdyuk V.V. ZnSe blue-light-emitting diode. // Elsevier, Journal of Crystal Growth. - Netherland, Amsterdam. 1992. - 125. - P.373-374.

222. Kosai K., Fitzpatrick B.J., Grimmeiss H.G., Bhargava R.N., Neumark G.F. Shallow acceptors and p-type ZnSe // Applied Physics Letter. – USA. 1979. - V.35, №2. - P.194-196.

223. Avdonin A., Gashin P., Ivanova G., Nedeoglo D., Nedeoglo N., Ryzhikov V.D., Sirkeli V. Influence of isovalent Te impurity on luminescence properties of ZnSe:Te crystals // Moldavian Journals of the Physical Sciences. - Kishinev, 2002.-1. -P.31-34.

224. Арутюнян В.М. Физические свойства границы полупроводник–электролит // Успехи физических наук.-Ереван, 1989.-Т.158, №2. - С.255-291.

225. Frank A., Schall P., Geus G. X-ray detecting apparatus // Patent. – US. 2000.

226. Умматов Х.Д., Каланов М.У,. Пайзуллаханов М.С., Рустамова В.М., Хайдаров Т.Х. Исследование фазового состояния ростовых кристаллов кремния // УФЖ В4, № 1999, С.289-293.

227. Горелик С.С., Расторгуев Л.Н., Скаков Ю.А. Рентгенографический и электроно-оптический анализ. – Металлургия. Москва, 1970. - 370 с.

228. Державин С.Н., Иванов А.В., Касымова С.С., Милюков Е. Микротвердость хрупких оптических материалов. - Ташкент: Фан, 1983. – 155 с.

229. Фистуль В.И. Введение в физику полупроводников. – М.: Высшая школа, 1984. - 352 с.

230. Будылин Б.В., Воробьев А.А. Действие излучений на ионные структуры. М.:Госатомиздат, 1962. - Гл. 2. – 38 с.

231. Кашкаров П. К., Тимошенко В. Ю. Оптика твердого тела и систем пониженной размерности. – М.:Пульс, 2008. – 190 с.

232. Меднис И. В. Справычные таблицы для нейтроноактивационного анализа. – Рига: Зинатне, 1974. – 412 с.

233. Бекурц К., Виртц К. Нейтронная физика. – М.: Атомиздат, 1968. – 456с.

234. Динс Дж., Винйард Дж. Радиационные эффекты в твердых телах. – М.: Издательство иностранной литературы, 1960. – 246 с.

235. Эльмуротова Д.Б., Ибрагимова Э.М., Каланов М.У., Турсунов Н. А. Радиационно-индуцированное формирование наночастиц ZnO на поверхности монокристаллов ZnSe // Физика твердого тела. – Санкт Петербург, 2009. - Т.51, В.3. - С.429-436.

236. Ibragimova E.M., Kalanov M.U., Mussaeva M.A., Elmurotova D.B., Rustamova V.M. Radiation induced nanostructures in crystals matrices // Recent Advances in the Physics of Low-Dimensional Nanoscale Systems. - Tashkent, 2011. - P.71-80.

237. Каланов М.У., Эльмуротова Д.Б., Ибрагимова Э.М., акад. АН РУз. Вахидов Ш.А. Адсорбция кислорода и рост ZnO фазы на поверхности ZnSe:Zn,Te кристаллов при гамма - облучении // Доклады академии наук РУз. - Ташкент, 2008. – 2. - С.28-31.

238. Elmurotova D.B., Ibragimova E.M., Kalanov M.U., Rustamova V.M. Radiation induced ZnO nanocrystals on the surface of non-stoichiometric ZnSe:Te crystals // Current Problems in Nuclear Physics and Atomic Energy: III Int. Conf. - Kyiv, 2010.- P.136.

239. Elmurotova D.B., Ibragimova E.M., Kalanov M.U. Electroluminescence of gamma-irradiated of ZnSe crystals with ZnO nanoparticles // Квантово-функциональные материалы и приборы. 9-ый Узбекско-Корейский международный симпозиум. - Ташкент, 2010.-С.25.

240. Elmurotova D.B., Ibragimova E.M. Specific light yield at ^{241}Am x–excitation and photo-resistivity of ZnSe(Te,O) crystals // Applications of Nuclear Techniques: 8th Int. Conf. - Crete, 2004. - P.9.

241. Эльмуротова Д.Б., Ибрагимова Э.М. Оптическое поглощение и фотопроводимость гамма - облученных кристаллов ZnSe // Письма в ЖТФ. - Санкт Петербург, 2010. - Т.36, №11. - С.61-68.

242. Эльмуротова Д.Б., Ибрагимова Э.М. Волть – амперные характеристики и микротвердость кристаллов ZnSe:Te после гамма - облучения // Узбекский физический журнал. – Ташкент, 2004. – Т.6, №1. – С.33-37.

243. Эльмуротова Д.Б., Ибрагимова Э.М. Влияние примеси теллура на фотоэлектрические и электролюминесцентные свойства кристаллов ZnSe // Фундаментальны и прикладные вопросы физики: Материалы 3 Меж. конф. - Ташкент, 2006. - С.309-311.

244. Elmurotova D.B., Ibragimova E.M. Electroluminescence of ZnSe(Te, O) crystals after reactor irradiation // Nuclear science and its application. 4th Eurasian conference - Baku, 2006. – P.178.

245. Elmurotova D.B., Karimov M, Ibragimova E.M. Volt-Amper characteristics and microhardness of ZnSe:Te crystals after gamma-irradiation // Modern Problems of Nuclear Physics: 3th Int. Conf. - Samarkand, 2003. - P.175.

246. Эльмуротова Д.Б., Ибрагимова Э.М. Влияние радиолиза на фотоэлектрические свойства кристаллов ZnSe(Te,O) облученных протонами // Радиационно-термических эффектов и процессов в неорганических материалах: Труды IV Меж. науч. конф. - Томск, 2004. - С.106-109.

247. Elmurotova D.B., Ibragimova E.M., Kalanov M.U. Effect of gamma-radiation on photoelectric active centres in ZnSe(Te,O) crystals // Nuclear and Radiation Physics: 5th Int. Conf. - Almaty, 2005. - P.221-222.

248. Elmurotova D.B., Ibragimova E.M. Influence of gamma-induced ZnO nanoparticles on photoconductivity of ZnSe(Te) crystals // Modern Problems of Nuclear Physics: 7th Int. Conf. - Tashkent, 2009. - P.150-151.

249. Эльмуротова Д.Б., Ибрагимова Э.М. Влияние гамма облучения на оптическую плотность кристаллов ZnSe // II Рес. конф. Молодых физиков Узбекистана: Сб. докл. - Ташкент, 2008. - С.150-155.

250. Эльмуротова Д.Б., Ибрагимова Э.М. Рост концентрации электронов и краевого поглощения кристаллов ZnSe(Te):Zn, гамма-облученных в реакторе // Неравновесные процессы в полупроводниках и в полупроводниковых структурах: Материалы 2 Меж. конф. - Ташкент, 2009. - С.44-46.

251. Эльмуротова Д.Б., Ибрагимова Э.М. Влияние нанокристаллитов ZnO на оптоэлектронные свойства кристаллов ZnSe(Te):O и ZnSe(Te):O,Zn // Физика и физическое образование: достижения и перспективы развития: 3 Меж. науч. конф. - Бишкек, 2011. - С.31-32.

252. Эльмуротова Д.Б., Ибрагимова Э.М. Изучение влияния примеси Te на рост нанофазы ZnO путем оптических свойств кристаллов ZnSe // Физическая электроника UzPEC-5: Респ. конф. - Ташкент, 2009. - С.182.

253. Суздалев И.П. Нанотехнология, Физико-химия нанокластеров, наноматериалов и наноструктур. - М.:Книжный дом Либроком, 2009.- 529с.

254. Эльмуротова Д.Б., Ибрагимова Э.М. Оптическое поглощение кристаллов ZnSe(Te) после протонного облучения // Современная физика и ее перспективы: Матер. Респ. конф.- Ташкент, 2009. - С.238-241.

255. Эльмуротова Д.Б., Ибрагимова Э.М. Изменение электролюминесцентных свойств кристаллов ZnSe(Te,O) после протонного облучения // Радиационно-термические эффекты и процессы в неорганических материалах: Труды Меж. науч. конф. - Томск, 2006. - С.105-109.

256. Эльмуротова Д.Б., Ибрагимова Э.М. Усиление электролюминесценции гетеропереходов ZnSe(0.2%Te)-ZnO:O после протонного облучения // Оптические и фотоэлектрические явления в полупроводниковых микро-и наноструктурах: II Меж. конф. - Фергана, 2011. - С.133-136.

257. Эльмуротова Д.Б., Ибрагимова Э.М. Усиление электролюминесценции кристаллов ZnSe(Te,O) после гамма - облучения // Физика и техника полупроводников. - Санкт Петербург, 2007. - Т. 41, №10. - С.1153-1157.

258. Эльмуротова Д.Б., Ибрагимова Э.М. Влияние гамма-облучения на электролюминесценые свойства кристаллов ZnSe(Zn,Te) // Узбекский физический журнал. - Ташкент, 2007. – Т.9, №5. - С. 345-349.
259. Sheetz M. R., Ponomareva I., Richter E., Antonis N. A., Menon M. Defect-induced absorption in the visible range in ZnO nanowires // Physical review B. - American Physical Society, 2009. - 80, 195314 - P. 1-4.
260. Эльмуротова Д. Б., Ибрагимова Э. М. Влияния гамма облучения на перенос заряда в наногетеропереходах ZnSe(0.2%Te)/ZnO:O // Современный проблемы физики полупроводников Мат. Респ. Науч. Конф. - Ташкетн НУУз, 2018. - С. 212-214.
261. Эльмуротова Д. Б., Ибрагимова Э. М. Перенос заряда в наногетероструктурах ZnSe/ZnO:O и наногетеропереходах ZnSe/ZnO:O,Zn // ЎзРФА синиг ривожланишида ёш олимлар ўрни. – Навоий, 2018. С. 212-214.
262. Эльмуротова Д.Б., Ибрагимова Э.М., Сандалов В.Н. Перенос заряда в наногетероструктурах ZnSe/ZnO:O и ZnSe(Te)/ZnO // Доклады Академии наук РУз. – Ташкент, 2018. - №2. - С. 61-64.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Приложение 1

.

Методы измерения механических, электрических и оптических свойств

Структурный и элементный анализ

1. Рентгено-флуоресцентный анализ был проведен на многоканальном анализаторе с Ge-детектором, для того чтобы определить общий средний по приповерхностному слою элементный состав путем подбора радиоактивных источников рентгеновского возбуждения k-линий элементов до глубины слоя половинного поглощения излучения. Для определения степени нестехиометрии кристалла, т.е. отношения Se/Zn в приповерхностном слое около 40 мкм, использовался изотоп ^{109}Cd с энергией X-квантов 22.1 кэВ, а для нахождения концентрации примеси Te в слое 70 мкм брался изотоп ^{241}Am с энергией X-квантов 59.6 кэВ, ошибка составляло не более 0.1%.

2. Структуру и фазовый состав образцов исследовали методом малоугловой рентгеновской дифракции на дифрактометре ДРОН-3М (излучение $\lambda_{CuK\alpha}$=0.1542 нм) в интервале углов $2\Theta=10\div70^0$ [227; с.289-293]. Анализ полученных рентгенограмм позволяет определить симметрию структуры кристалла, кристаллографическую плоскость поверхности образца, общий фазовый состав. Коллимация рентгеновского пучка и применение метода малоуглового рассеяния позволяют выявить как аморфные области, так и кристаллические включения, и определить их размеры в нанометровой шкале по известной формуле Селякова – Шеррера [227; с.137-150].

$$L = \frac{0.94\ \lambda}{\beta_{hkl} \cdot Cos\ \theta_{hkl}}$$

(1.1)

где L - размер зерна (нм), λ - длина волны используемого излучения, θ - угол отражения, β - полуширина соответствующего отражения, в рад.

Ошибка определение размера наночастиц ZnO составляла не более ± 1%.

3. Микрофотографии поверхности были получены с помощью установки, созданной на базе модернизированного микроскопа МИК - 1 с использованием 713XTV CARD и B/W CAMERA и компьютерной программы написанной для обработки изображения. Этим методом ожидалось выявление формы и размеров включений фазы, путем следов квадратной формы от вдавленной алмазной пирамидки при измерениях H_μ с нагрузкой 200 гр, расходящиеся от квадратов трещины по кристаллографическому направлению раскалывания, в режиме снятые поверхностного отражения до и после влияния разных видов облучения. Размер площадки соответствует 400 мкм, цена деления шкалы - 10 мкм. При этом ошибка измерения не превышала ± 5%.

4. Локальный элементный состав приповерхностных микро- и наноструктур определяли на электронном сканирующем микроскопе (СЭМ) EVO MA10 (Zeiss) в масштабе 2 мкм с энергодисперсионной системой Aztec (начиная от Be), ошибка измерения не превышала ± 0.2%.

5. Микротвердость (H_μ)-способ локального определения твердости вдавливанием алмазной пирамидки на разную глубину в зависимости от массы груза известным методом Викерса [228; с.40-100]. Определение H_μ проводится при малых нагрузках и по отпечаткам малых размеров порядка единиц или десятков микрон. Прибор определения H_μ-стандартный микротвёрдомер ПМТ-3. H_μ-приповерхностного слоя полированных пластин ZnSe-ZnO:O и ZnSe(Te)-ZnO до и после обработки облученных и необлученных измерялась при нагрузках от 20 до 200 гр с точностью ±10 % в зависимости от твердости материала и малыми размерами отпечатки. Для получения надежных результатов делают от 5 до 9 отпечатков. Каждый оттиск измеряют по диагонали винтовым окулярным микрометром (мкм) (ГОСТ 9450-76). Этот метод позволяет выявить анизотропию механических свойств в монокристаллах, поскольку величина H_μ чувствительна к

плотности грани, зависит от температуры и предшествующей ТО образца, наличия примесей. На нее оказывают влияние такие факторы как: свет, электрическое поле, облучение, что дает возможность изучать влияние вышеперечисленных факторов на механические свойства материалов. Значение H_μ зависит от способа обработки поверхности, что позволяет применять этот метод для изучения поверхностных слоев. Такие испытания, также позволяют исследовать твёрдость отдельных фаз в многофазном материале. Значения числа H_μ в единицах кг/мм^2 рассчитывались по формуле [228; с.80-90]:

$$H_\mu = 1.854 \cdot \frac{P}{d^2} \quad (1.2)$$

где 1.854 - постоянный расчетный коэффициент, *P* - нагрузка в граммах, а *d* - средняя арифметическая величина диагонали отпечатка в мкм. Проверка надёжности методики и достоверности результатов измерений H_μ проводились на эталонных образцах путем сравнения с известными табличными данными. Глубина проникновения алмазной-квадратной пирамиды с двугранным углом $\alpha=136^0$ рассчитывалась по формуле:

$$\ell = \frac{d}{2\ tg\ \frac{\alpha}{2}}; \text{ где, } \alpha = 136^0\ \ tg\frac{\alpha}{2} = 68^0 = 2.475; \quad (1.3)$$

При этом ошибка измерения не превышала ±1%.

6. Фото-вольт амперные характеристики (ВАХ)-измерялись двух контактным методом на стандартных приборах в темноте и при освещении лампой накаливания (сплошным спектром излучения). Ячейка освещалась стандартным источником белого света при токе накала 0.5 А, яркость лампы накаливания измерялась люксметром Guarda FX-101 LUX METER, и составляла 2280 Люмен. Измерительная ячейка исключала попадание света, так как ZnSe фоточувствителен. Сначала измерения были выполнены в состоянии полного затемнения образца при 300 К. Изучались зависимости

темнового и фото-тока от приложенного внешнего напряжения, обеих полярностей которое менялось в диапазоне 0÷300 В с погрешностью ± 0.3%, в зависимости от сопротивления образца (особенно для высокоомных образцов). Для измерений ВАХ и электрического сопротивления на торцовые грани пластин наносили металлический индий при ~120 ^{0}С и УЗ паяльником. В схеме были использованы стандартные приборы: усилитель У5-4, вольтметры Ф-116/2, Щ-300, Ф-136, блок питания Б5-50. При обратной полярности, когда (+) источника питания подсоединен к *n*-типу, а (-) к *p*-типу, потенциал в области перехода становится равным U_D+U, электроны в *n*-области и дырки в *p*-области отражаются от перехода в глубь полупроводника к электродам и ток через *p-n* переход практически не проходит. При этом определялось обратное или запорное напряжение. Наблюдаемый малый ток при обратном направлении обусловлен неосновными носителями заряда в обеих частях *p-n* перехода. ВАХ: кривизна восходящей ветви, напряжение отсечки, абсолютные значения токов, коэффицент выпрямления, определяемый как отношение прямого и обратного токов при напряжении |U|=1 В.

$$k=I_+/I_-/_{U=\pm 1B} \qquad (1.4)$$

Фото-электрические (ФЭ) характеристики-измерялись по сопротивлению образцов при фиксированном напряжениях в темноте (R_T) и при освещении (R_C) лампой накаливания. Фотопроводимость (ФП) ($\sigma_{ФП}$) определялась из соотношения [229; с.150-200].

$$\sigma_{ФП} = \frac{(R_T - R_C)}{R_T \cdot R_C}$$

(1.5)

7. Основными методами измерения сопротивления постоянному току являются: косвенный метод, метод непосредственной оценки и мостовой метод. Выбор метода измерений зависит от ожидаемого значения

измеряемого сопротивления и требуемой точности. Наиболее универсальным из косвенных методов является метод амперметра-вольтметра, который основан на измерении тока, протекающего через измеряемое сопротивление и падения напряжения на нем.

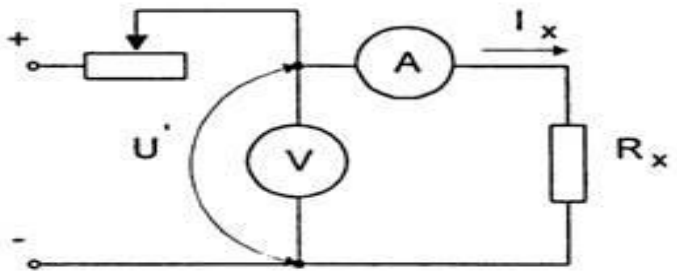


Рис. 1.1. Схема измерения больших сопротивлений методом амперметра-вольтметра.

Искомое сопротивление и относительная методическая погрешность измерения определяются:

$$R_x^{'} = \frac{U^{'}}{I_x} = \frac{U_x + U_a}{I_x} = R_x + R_a, \delta = \frac{R_a}{R_x},$$

(1.6)

где R_x-измеряемое сопротивление; R_a-сопротивление амперметра. Для электротехники при δ меньшем 0.01, сопротивлением амперметра можно пренебречь.

При измерениях методом амперметра-вольтметра, особое внимание следует обращать на токи утечки, которые могут возникать при неправильной конструкции измерительной ячейки. Для уменьшения ошибки измерения существуют правила (способы).

1) Все подводящие-отводящие провода должны быть коаксиальными (или в оплетке), оплетка этих проводов заземляется (в таком случае, утечки тока вследствие появления паразитных сопротивлений, не попадают на измерительный прибор, а нагружают источник напряжения).

2) При низкотемпературных измерениях следует тщательно изолировать исследуемый образец от внешней влаги. Особенно это правило касается при измерениях поверхностного тока.

3) При измерениях приповерхностного тока следует учитывать сопротивление воздушного промежутка между электродами. Электроды должны быть плоскими, касаться образца всей поверхностью (т.е. приполировываться к образцу).

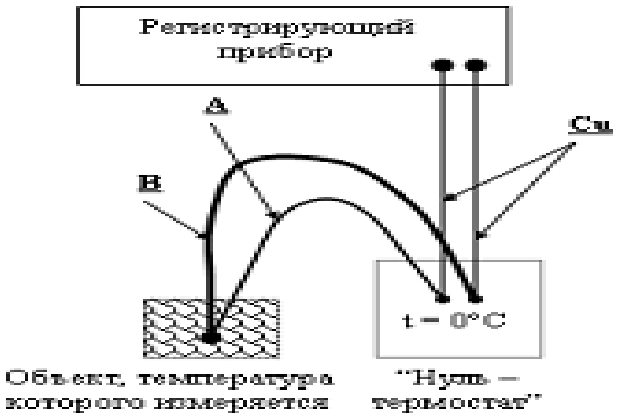


Рис. 1.2 Способ подключения термопары к регистрирующему прибору. A, B-термоэлектроды, Cu-медные провода к прибору

На рис. 3 дана принципиальная схема для определения поверхностного удельного сопротивления изолирующего материала (пластина А).

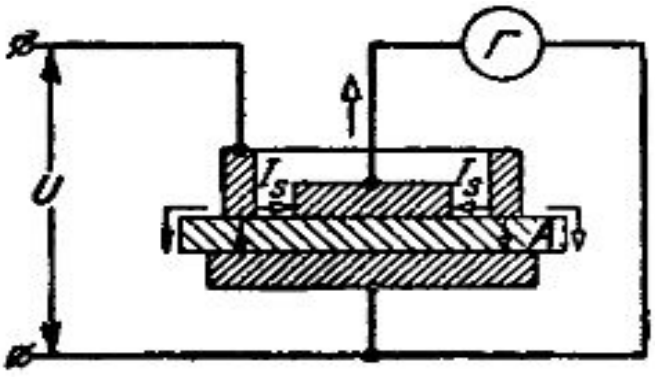


Рис. 1.3. Измерение поверхностного сопротивления твердого образца: А-образец; I_s-ток по поверхности образца (в данном способе измерений не попадает в гальванометр и не фиксируется).

Требования к электродам:

а) Электрод должен обладать высокой проводимостью и обеспечивать хороший электрический контакт по всей поверхности соприкосновения без воздушных прослоек между ними.

б) В условиях испытания электрод не должен оказывать влияния на образец (не деформировать его, не оказывать химического воздействия).

в) Электрод не должен изменять форму и размеры, не претерпевать физические или химические изменения в процессе измерений.

Схема измерения приповерхностного тока изображена на рисунке 1.

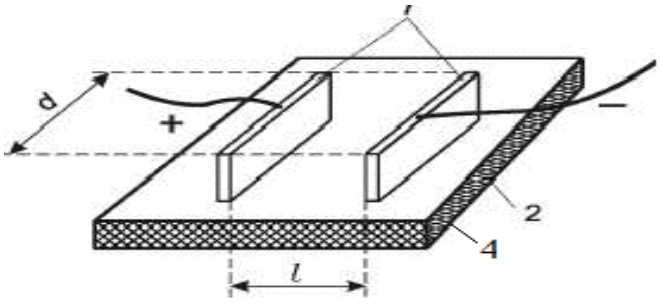


Рис. 1.4. Схема измерения приповерхностного тока: 1-измерительные электроды; 2-исследуемый образец; 4-охранный электрод; d-длина электродов; l-расстояние между электродами.

При измерении больших сопротивлений следует также обращать серьезное внимание на изоляцию самой измерительной установки, так как в противном случае через гальванометр будет проходить ток, обусловленный сопротивлением изоляции самой установки, что повлечет за собой соответствующую погрешность измерения.

Рекомендуется применять экранирование или перед измерением производить проверку изоляции измерительной установки.

Электропроводность измеряли вольтамперным методом на постоянном токе в ячейке с прижимными Cu электродами к In контактам на образце в интервале температур 90÷390 К. Энергию активации (E_a) процесса электропереноса ρ(T) определяли из графика в аррениусовских координатах по формуле:

$$E_a = \frac{k \ln(\rho_1 / \rho_2)}{(1/T_2 - 1/T_1)},$$

(1.7)

Участок пиковой зависимости *σ(T)* представляет собой процесс релаксации заряда, связанного с электрически активными дефектами. Т.к. площадь под кривой пика *σ(T)* в области его экстремума представляет собой величину суммарного заряда, накопленного в процессе легирования, термообработки или облучения, то E_a можно рассчитать из:

$$E_a = G\left[\frac{kT_m(T_m - \Delta T)}{\Delta T}\right]$$

(1.8)

где $T_{мак}$-температура в максимуме пика; ΔT-его полуширина, а коэффициент *G*, зависящий от порядка кинетики релаксационного процесса и значения эффективного частотного фактора (ω), равен 1.42 при $\omega \approx 10^{-12}$ $с^{-1}$ для электронов и 1.5 при $\omega \approx 10^{-8}$ $с^{-1}$ для ионов. В таблице III приведены характеристики приповерхностного ЭП НГП ZnSe/ZnO:O, ZnSe(0.5%Te)/ZnO и НГП ZnSe/ZnO:O,Zn, ZnSe(0.2%Te)/ZnO:O,Zn ZnSe(0.5%Te)/ZnO:Zn в интервале 90÷390 K до и после облучения.

8. Спектры оптического поглощения (ОП) измеряли на современном спектрофотометре СФ - 56 (ЛОМО) при 300 K в интервале длин волн 190÷1100 нм и оптических плотностей $D=\lg(I_0/I)$ до 5 (в отличие от 2-лучевых приборов ограниченных D=2.7). Компьютерная программа для регистрации и обработки полученных спектров позволяла подбирать шаг дискретизации в пределах 1-5 нм и ширину щели 1-6 нм, при этом время измерения в каждой точке изменяется пределах 0.02-0.6 секунд, что может оказаться больше или меньше времени жизни возбужденного состояния оптического уровня. Ошибка прибора составляет ±5%. В таблицах представлены оптические

плотности в максимумах полос поглощения и соответствующие им энергии переходов, звездочкой отмечены стабильные энергетические уровни. Концентрацию оптических центров N (см$^{-3}$), ответственных за изолированную полосу поглощения, рассчитывали по формуле Смакулы [231; с.100-150]:

$$N = 1.28 \cdot 10^{17} \frac{n}{(n^2 + 2)^2} \cdot \frac{K_m H}{f} \quad (1.9)$$

где n-показатель преломления для длины волны, соответствующей максимуму полосы поглощения, в случае E_g–полосы для кристалла ZnSe n=2.6645; f-сила осциллятора для переходов с участием зоны равна 1; H-полуширина полосы, (эВ); K_m-коэффициент поглощения в максимуме полосы (см$^{-1}$), который зависит от оптической плотности D и толщины l (см) как $K_m=D/l$. N_{E_g} -концентрация электронов на уровне E_g. Она зависит от ошибки определения полуширины и других экспериментальных величин. Спектры ОП широкозонных полупроводников дают информацию о ширине E_g, наличии и степени заселенности донорных, акцепторных, примесных, экситонных уровней. По уровню и характеру поглощения в E_g можно судить о рассеянии электромагнитного излучения на свободных носителях и плазменном отражении при $\lambda<\lambda_p$ [231; с.100-180]. Ошибка в определении концентрации электронов составляла не более ±3%.

9. Спектры пропускания и отражения снимали на UV3600 (Shimadzu), но в 240 - 830 нм при щели 32 нм. Благодаря большой статистике (по 10 образцов размерами 10×10×1 мм^3 одинаковой ориентации и 5 повторов измерений), ошибки измерений не превышали 10%.

10. Спектры ЭЛ и ВЯЗ измерялись на спектральном приборе-монохроматоре SPM-2 с ФЭУ-100, в интервале длин волн 200÷900 нм при 300 К. Постоянное напряжение в широком диапозоне (1~100 В)

прикладывалось от блока питания Б-50 в прямом и обратном направлении для выявления гистерезиса в ВЯХ ЭЛ. Сначала подавалось низкое напряжение обеих полярностей, снимался спектр ЭЛ и определялся максимум полосы. Точность определения длины волны ±5%, ошибка определения интенсивности не превышала ±10 %. Пороговое напряжение определялось по началу появления ЭЛ (свечение визуально наблюдалось, начиная с 5 В), затем подбиралось рабочее напряжение с точностью ±5%, Вольт, по устойчивости ЭЛ. Если, во время измерения увеличивать напряжение после достижения максимальной амплитуды ЭЛ, условия поддержания лавинного размножения в барьерах нарушаются, что приводит к срыву ЭЛ и уничтожению центров излучательной рекомбинации. Напряжение возбуждения ЭЛ соответствует высоте понтенциального барьера перехода, а длины волна определяет энергию излучательного перехода и положение уровня.

Все эксперименты проводились при температуре 300 К. Для достоверности и выявления нестабильных эффектов измерения повторяли несколько раз и в разных режимах сканирования.

Приложение 2

Выбор видов излучений для роста и разрушение, распыление наночастиц

В работе использовали облучение образцов разными видами излучения с целью либо увеличения, либо наоборот удаления примесной фазы ZnO, образованной в приповерхностном слое кристаллов ZnSe, а также создания радиационных дефектов в кристаллической структуре и их комплексов с примесями, что приводит к изменению электронной структуры.

1. Облучение на воздухе γ-квантами (1.25 МэВ) источника ^{60}Co мощностью 90 Р/с до доз 10^8 и $5\cdot10^8$ Р. Погрешность в определении дозы не превышала 3 % за счет погрешности в определении мощности дозы из расчета распада радионуклида ^{60}Co и измерений мощности дозы над каналом и в камере для облучения образцов. Здесь ожидался рост примесной фазы ZnO из-за контакта с ионизованным атомарным О атмосферы, радиолиза поверхности и образования пар Френкеля в кристаллической решетке.

2. Облучение протонами с энергией 18 МэВ (ток пучка $3\cdot10^{-7}$ А, площадь ~0.5 см ^{2}, поток $2\cdot10^{12}$ см$^{-2}$ с$^{-1}$) в вакууме (10^{-6} мм Hg) флюенсами $5\cdot10^{14}$ и 10^{15} см$^{-2}$. Определение малых флюенсов проводилось с ошибкой не более ±20%. Поскольку глубина проникновения протонов этой энергии в ZnSe составляет ~1.3 мм, а образцы имели толщину ~1 мм, протоны не поглощались в кристалле, и нагрев был <370 К. При таких условиях эксперимента ожидалось только радиационное распыление атомов с нестехиометричной поверхности и ее очистка от ZnO и образование пар Френкеля в объеме.

3. Облучение потоком γ-излучения с энергиями до 7 МэВ в тепловой колонне ВВР-СМ (10 МВт) в воздухе при 320 К. Поскольку вклад от флюенса тепловых нейтронов с энергией 0.025эВ в дефектообразование пренебрежимо мал (только образование γ-радиоактивных долгоживущих изотопов ^{65}Zn и ^{74}Se с энергиями 1115 кэВ и 264 кэВ [232; с.350-380, 233;

с.200-280] соответственно), то ожидалось изменение содержания ZnO фазы в результате радиолиза и окисления на воздухе от сопутствующего γ-излучения с энергией до 7 МэВ и флюенсами тепловых нейтронов 10^{15}, $2\cdot10^{16}$, 10^{17} $см^{-2}$. Ошибки обусловлены в основном точностью определения потоков тепловых нейтронов по расчетам степени выгорания топлива и активности монитора, при больших флюенсах не превышают 10 %. Известно, что в реакции деления урана на 1 быстрый нейтрон приходится 3.7 γ-квантов/$см^2$сек [234; с.150-230]. Интегральный поток нейтронов в активной зоне реактора при 10 МВт составляет 10^{14} $см^{-2}с^{-1}$, при этом показания ионизационной камеры $6\cdot10^{-6}$ А, что соответствует мощности дозы γ-излучения 37000 Р/с. При облучении в тепловой колонне реактора поток тепловых нейтронов составляет $5.5\cdot10^{10}$ $см^{-2}с^{-1}$, тогда сопровождающее γ-излучение ~0.81 Р/с. Флюенсу тепловых нейтронов 10^{15} $см^{-2}$ соответствует доза γ-излучения $3.7\cdot10^5$ Р, что в единицах потока γ-квантов 1Р=$0.9\cdot10^{10}$ кв/$см^2$ составляет $3.33\cdot10^{15}$ кв/$см^{-2}$. Соответственно экспозиционные γ-дозы при более высоких флюенсах нейтронов составляют:

$$2\cdot10^{16}\ н/см^{-2} \rightarrow 6.66\cdot10^{16}\ кв/см^2;$$
$$10^{17}\ н/см^{-2} \rightarrow 3.33\cdot10^{17}\ кв/см^2$$

Если считать ослабление γ-потока по расстоянию центра и боковой границы активной зоны до теплового колонны, где было проведено облучение, мощность дозы γ-излучения составляет ~1.01 Р/с. Умножая на время облучения для флюенса тепловых нейтронов 10^{15} $см^{-2}$, доза γ-излучения соответствует 10^5 Р, что в единицах потока γ-квантов (1Р=$0.9\cdot10^{10}$ кв/$см^2$) составляет $0.9\cdot10^{15}$ кв/$см^{-2}$. Соответственно экспозиционные γ-дозы при более высоких флюенсах нейтронов составляют:

$$2\cdot10^{16}\ н/см^{-2} \rightarrow 1.8\cdot10^{16}\ кв/см^2;\ 10^{17}\ н/см^{-2} \rightarrow 0.9\cdot10^{17}\ кв/см^2$$

Сравнение обоих способов расчета показывает, что они различаются в 3.7 раза, поэтому предпочтение отдается первому способу, основанному на дозиметрах. Очевидно, при торможении быстрых нейтронов до тепловых по пути из активной зоны до тепловой колонны, порождаются дополнительные γ-кванты. В Брукхейвенском реакторе (естественный уран, графитовый замедлитель, воздушное охлаждение) интенсивность γ-лучей вблизи центра реактора равна около 3000000 Р/ч т.е. ~833 Р/с, что соответствует плотности потока примерно $1.6 \cdot 10^{12}$ $см^{-2}с^{-1}$ со средней энергией около 1 МэВ. Плотность потока фотонов в этом реакторе составляет примерно 40 % плотность потока медленных нейтронов т.е. $4 \cdot 10^{12}$ $см^{-2}с^{-1}$, или примерно вдвое больше плотности потока быстрых нейтронов [234; с.80-180]. По пропорцию с этими экспериментальными данными и с нашими расчётными мощность дозы γ-излучения составляет ~11.4 Р/с.

Ожидались следующие радиационные эффекты: 1) образование размерных дефектов структуры типа кластеров, дислокаций, каскадов смещений, которые могут разрушить полупроводниковую структуру; 2) образование точечных дефектов структуры - вакансий и междоузельных атомов (ловушек для носителей заряда), а также росту концентрации радиационно-индуцированных дефектных комплексов, которые приводят к изменению электрических и оптических свойств; 3) образование островков и слоя ZnO на поверхности кристаллов ZnSe, формирование гетероструктур с особыми электрическими характеристиками и изменения фотопроводимости и ЭЛ.