

**ПІОНЕРСЬКІ РОЗРОБКИ В УКРАЇНІ  
З ТЕХНОЛОГІЇ НАПІВПРОВІДНИКОВИХ  
МАТЕРІАЛІВ:  
РЕТРОСПЕКТИВНИЙ ПОГЛЯД УЧАСНИКА  
ДОСЛІДЖЕНЬ**

*Микола ВИТРИХІВСЬКИЙ*

Інститут фізики напівпровідників імені В.Є. Лашкарьова  
НАН України,  
просп. Науки 41, Київ 03028

Редакція отримала статтю 10 червня 2010 р.

Подано короткий огляд робіт з технології вирощування і фізичних досліджень широкозонних напівпровідників групи  $A^2B^6$  і твердих розчинів заміщення на їх основі. Наведені основні результати дослідження зонної структури, фононих спектрів і спектрів електронного парамагнітного резонансу (ЕПР) іонів  $Mn^{2+}$  в  $CdS$ ,  $CdS_xSe_{1-x}$ . Досліджено лазерну генерацію на монокристалах  $Zn_xCd_{1-x}S$ ,  $CdS_xSe_{1-x}$ ,  $CdSe_xTe_{1-x}$  та магнітооптичні властивості напівмагнітних напівпровідників. Подано результати електронно-мікроскопічних досліджень голчастих і нитчастих монокристалів  $CdS$ ,  $CdTe$  і  $Si$  мікронного розміру і менших.

Дослідження з фізики напівпровідників в Україні розпочалося на київській кафедрі фізики Наркомосвіти (1921–1922), на базі якої був заснований згодом Науково-дослідний інститут (1929), переданий до АН УРСР (1932) та перейменований на Інститут фізики АН УРСР (1936). Очолював кафедру, а згодом став директором інституту доктор фіз.-мат. наук О.Г. Гольдман (з 1929 р. академік АН УРСР). Під його керівництвом розпочалися дослідження фотоелектричних характеристик міднозакисних і селенових фотоелементів та впливу на них різних фізичних і технологічних чинників з метою вдосконалення їх параметрів, зокрема чутливості (О.Г. Гольдман, В.К. Бернадський, Д.С. Гейхман, 1930–1936). Були розроблені методи легування металами приповерхневих шарів закису міді (К.М. Косоногова, О.Г. Міселюк 1937–1938 рр.). Досліджено фотоелектричні та оптичні властивості сірчастого срібла ( $Ag_2S$ ), розроблено на його основі новий тип фотоелементів (ФЭСС), чутливих аж до інфрачервоного випромінювання, та налагоджено їх серійне виробництво в майстернях ІФ АН УРСР (В.К. Бернадський, А.Ф. Мальнев, К.М. Мертенс, М.Б. Сорочка, 1938–1941 рр.). Досліджуючи контактні явища в напівпровідниках,

ще до Другої світової війни (у 1938 р.) В.І. Ляшенко і Г.А. Федорус показали, що на контактi метал–напівпровідник існує ефект збіднення (збагачення) носіїв струму в контактному приповерхневому шарі напівпровідників [1]. С.І. Пекар підвів теоретичну базу для цього явища – створив основи сучасних уявлень про електронні процеси на контактi метал–напівпровідник, за що при захисті кандидатської дисертації отримав учений ступінь доктора наук (за побудову теорії випрямлення на контактi метал–напівпровідник, 1938–1941 рр.). У 1948–1952 рр. С.І. Пекар створив теорію поляронів.

У 1939 р. з Архангельська до Києва повернувся доктор фіз.-мат. наук Вадим Євгенович Лашкар'єв (куди його вислали з Ленінградського фізико-технічного інституту за “вільнодумство”). Викладав курс фізики в медінституті, студентом якого був тоді майбутній видатний київський хірург академік М. Амосов, який займався науковою працею під керівництвом В.Є. Лашкар'єва. З 1939 р. В.Є. Лашкар'єв став академіком АН УРСР, що сприяло утворенню відділу напівпровідників у Інституті фізики АН УРСР. У 1939–1941 рр. він досліджував заірні шари на міднозакисних, селенових і сірчастосрібних фотоелементах (методом термозонда) і довів, що з двох боків від заірного шару провідність є протилежного знака – діркова і електронна, – отже, вперше у світі відкрив р-п-перехід – одну з ключових структур у теорії і практиці напівпровідників [2]. У 1947–1949 рр. В.Є. Лашкар'єв уперше побудував загальну теорію фотоелектричних сил і біполярної дифузії в напівпровідниках та розвинув нові методи дослідження фотоелектричних явищ, зокрема нелінійної фотопровідності, а згодом у комплексі з новими кінетичними методами разом з учнями дослідив основні параметри процесів генерації і рекомбінації у напівпровідниках.

У 1948–1950 рр. започатковано дослідження поверхневих явищ у напівпровідниках. Уперше досліджено поверхневу провідність і контактну різницю потенціалів у напівпровідниках (В.Є. Лашкар'єв, В.І. Ляшенко), і розпочато дослідження і розроблення методу контролю перебігу кінетичної реакції на поверхні напівпровідників (В.І. Ляшенко, І.І. Степко).

В.І. Ляшенко вперше в СРСР експериментально виявив і обґрунтував важливу роль електронних процесів на поверхні напівпровідників і згодом вперше для оксидних напівпровідників (CuO, Cu<sub>2</sub>O та ін.) експериментально довів існування поверхневих електронних рівнів (станів) (В.І. Ляшенко, А.М. Павленко, 1948–1953 рр.). Їх існування підтвердили теоретичні дослідження В.Є. Лашкар'єва (1950–1952). У 1950–1960 рр. проводилися кількісні експериментальні дослідження електрофізичних властивостей поверхонь Ge і Si та були визначені параметри поверхневих рівнів (В.І. Ляшенко, О.Б. Снітко, В.Г. Литовченко). Ці дослідження започаткували новий напрям – електроніка поверхні напівпровідників, який успішно розвивають його учні (членкор. Литовченко В.Г., доктор фіз.-мат. наук Дмитрук М.Л. та ін.).

Науково-технічна проблема заміни радіоламп на твердотільні діоди і тріоди (транзистори) на основі одноатомних (елементарних) напівпровідників германію і кремнію на початку 50-х років ХХ ст. набула першочергового значення в науковому світі. Розпочалися масштаб-

ні дослідження і практичні розробки у відділі напівпровідників ІФ АН УРСР під керівництвом академіка АН УРСР В.Є. Лашкарьова. У Київському університеті ім. Т. Шевченка В.Є. Лашкарьов заснував першу в СРСР кафедру напівпровідників з метою підготовки фахівців для нового напрямку в науці й техніці.

На початку 50-х років ХХ ст. В.Є. Лашкарьов уперше відвідав Чернівецький державний університет, де під керівництвом проф. А.Г. Самойловича і доц. М.В. Кота працювала група науковців, які вирощували напівпровідникові кристали CdSb і ZnSb (та напиляли з них півки) і досліджували їх фізичні властивості (такими були й окремі теми дипломних робіт, зокрема й автора цих рядків).

У 1953 р. ІФ АН УРСР отримав новозбудоване приміщення, у якому відділ напівпровідників значно розширив свої площі. Зокрема, було виділене приміщення для вирощування монокристалів германію методом Чохральського (витягуванням із розплаву) і дослідження їх фізичних властивостей. Були визначені коефіцієнти дифузії та розчинності низки електрично активних домішок у Ge, з'ясовані умови та причини виникнення дефектів структури кристалів, визначені перерізи захоплення обох знаків для низки багатозарядних домішок. Вивчено також особливості об'ємно-градієнтних явищ, зумовлених неоднорідностями кристалів (О.Г. Міселюк, П.І. Баранський, К.Д. Глінчук, Д.І. Даценко і Є.Б. Мертенс). На основі цих досліджень були виготовлені та впроваджені у виробництво високочастотні діоди і транзистори, за що отримано державну нагороду.

Метод Чохральського не дає змоги одержувати Ge, легований усіма необхідними домішками. Із огляду на це, на початку 70-х років ХХ ст. в ІН АН УРСР була створена нова технологічна база, що розв'язало цю проблему. Для отримання кристалів Ge з потрібними фізичними властивостями застосували метод модернізованої зонної перекристалізації (Л.І. Голуб'як, І.Ю. Неміш). Створено новий напрям наукової розробки та дослідження матеріалів для криогенної термометрії, зокрема низькотемпературних термоопорів до 1,5 К (О.Г. Міселюк, Л.Й. Зарубін, І.Ю. Неміш та ін.).

Для створення термометрів з однорідними характеристиками для наднизьких (до 0,03 К) температур був розроблений метод нейтронного трансмутаційного легування напівпровідників: унаслідок відповідних ядерних реакцій ізотопи Ge перетворюються на електрично активні домішки (Ф.М. Воробкало, Л.Й. Зарубін, В.М. Вайнберг).

Таким чином, за допомогою різних методів легування і їх комбінації створено низку термочутливих матеріалів на основі Ge з багатокомпонентним легуванням і різними за глибиною енергетичними рівнями. Ці наукові, технологічні та конструктивні розробки були введені у виробництво і термоопори використовували в різних галузях науки, зокрема і в космосі.

Уперше в Україні в середині 50-х рр. ХХ ст. був виготовлений радіоприймач розміром як людська долоня, на діодах і тріодах із германію, змонтований головним інженером відділу напівпровідників М. Горбуновим. Його демонстрували на сесії Верховної Ради УРСР як досягнення ІФ АН УРСР. Приймач демонстрували два дні, а на третій він раптом зник і терміново довелось монтувати новий.

Автор цих рядків після закінчення Чернівецького державного університету (1953) був скерований на працю до ІФ АН УРСР. Першого серпня я приїхав до Києва, але протягом місяця мене не оформляли на роботу (а кошти на харчування закінчувалися). Випадково про це дізналася Антоніна Федорівна Прихотько, яка забрала мене у свій відділ тимчасово на договірну тематику до з'ясування обставин. Із 1 січня 1954 р. мене переведено на бюджетну тематику до відділу напівпровідників у лабораторію І.Д. Конозенка (вченого секретаря інституту), де розробляли технологію та досліджували болометри (приймачі ІЧ-випромінювання), а саме: 1) на основі плівок мікронних товщин оксидів металів (серед яких був і оксид урану), відпалених при високих температурах в атмосфері кисню, які ставали чутливими до ІЧ-променів при температурі рідкого азоту; 2) на основі тонких плівок вузькозонних напівпровідників, напиленних на субмікронні підкладки з органіки. В лабораторії також виготовляли стрічки  $\text{Cu}_2\text{O}$  мікронної товщини (І.Д. Конозенко, М.І. Витрихівський 1954–1955 рр.).

Елементарні напівпровідники (Ge, Si) не задовольняли своїми властивостями багатьох вимог техніки, тому постало завдання пошуку нових складних напівпровідників. Відділ напівпровідників розширює асортимент напівпровідників та напрями їх дослідження. Отже, крім германію і кремнію, започатковано дослідження фотоелектричних явищ сульфїду ( $\text{CdS}$ ) і селенїду кадмію ( $\text{CdSe}$ ), які мають унікальні фотоелектричні властивості.

У середині 1954 р. В.Є. Лашкар'ов запрошує у відділ І.Б. Мізецьку (ученицю академіка, а згодом віце-президента АН СРСР І.В. Танаєва) з Інституту загальної і неорганічної хімії АН СРСР (Москва), яка очолила лабораторію з хімії напівпровідників у ІФ АН УРСР, до якої було залучено й мене. У лабораторії (вперше в СРСР) були розроблені технології і сконструйовані установки для вирощування і дослідження пластинчастих і голчастих (товщиною 10–300 мкм) різних монокристалів ( $\text{ZnS}$ ,  $\text{CdS}$ ,  $\text{CdSe}$ ,  $\text{CdTe}$ ) із дзеркальними поверхнями методом синтезу з пари окремих елементів (Zn, Cd, S, Se, Te) та сублімації сполук у інертній атмосфері аргону з контрольованими фотоелектричними властивостями. В окремих партіях (серед сотні кристалів) ми одержували монокристалічні 2-3 плівки товщиною до 0,1 мкм (на межі нанорозмірів), а також нитчасті кристали (“вату”) такого ж діаметру, що росли в зоні температур, значно нижчих, ніж пластини і голки. Вони (плівки і нитчасті монокристали) володіли особливими механічними властивостями: їх можна було згинати в кільце і вони не ламались. Цю “вату” не досліджували і викидали [3, 4].

Уперше були комплексно досліджені дефекти кристалічної структури рентгенівськими і мікроскопічними методами. Запропоновано хімічні травники для виявлення дислокацій на різних кристалографічних площинах монокристалів  $\text{CdS}$ ,  $\text{CdSe}$  і  $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$  [5]. Розроблені технології вирощування монокристалів  $\text{CdS}$  і  $\text{CdSe}$  і виготовлення на їх основі фотоопорів були впроваджені у виробництво СКТБ ІФ АН УРСР (І.Б. Мізецька, М.І. Витрихівський, А.Г. Федорус, В.Д. Фурсенко 1955-1960 рр.). Ці технології мали низку переваг перед методом взаємодії пари кадмію і  $\text{H}_2\text{S}$  ( $\text{Cd} + \text{H}_2\text{S} = \text{CdS} + \text{H}_2 \uparrow$ ), застосовуваним у відділі раніше: більший вихід кристалів, менший час процесу виро-

шування, можливість змінювати співвідношення компонентів у процесі вирощування кристалів.

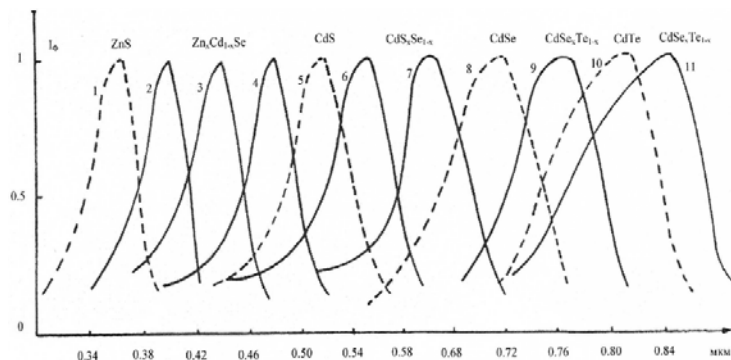


Рис. 1. Залежність фотоструму від складу ТРЗ ( $Zn_x Cd_{1-x} S$ ,  $Cd_x Se_{1-x}$ ,  $Cd_x Te_{1-x}$ ).

Уперше були розроблені технології та вирощені нові монокристали із газової фази та розплаву і рентгенівськими методами та доведено, що вони утворюють неперервні тверді розчини з катіонним, аніонним і катіонно-аніонним заміщеннями (ТРЗ):  $Cd_x Se_{1-x}$ ,  $Cd_x Te_{1-x}$ ,  $Zn_x Cd_{1-x} S$ ,  $Zn_x Te_{1-x}$  та ін. [6–10]. Було досліджено їх кристалічну структуру та визначено параметри ґратки. Фотоелектричними дослідженнями показано, що максимум їх fotocутливості (фотоструму) плавно зміщується зі зміною хімічного складу від близького ультрафіолету (чистий ZnS) до близької інфрачервоної ділянки спектра (чистий CdTe) (рис. 1) [6–8]. Показано, що ширина забороненої зони ( $E_g(x)$ ) для ТРЗ із катіонним заміщенням є майже лінійною функцією складу, а з аніонним – нелінійною і нелінійність зростає зі збільшенням радіуса аніона ( $S \rightarrow Se \rightarrow Te$ ) (рис. 2).

Оптичними методами визначено величини спин-орбітального розщеплення. Показано, що вони мало залежать від хімічного складу для ТРЗ з катіонним заміщенням і зростають з аніонним заміщенням (рис.3) [10, 12].

Аналогічні закономірності параметрів зонної структури спостерігаються і для ТРЗ напівпровідників групи  $A^3 B^5$ ,  $A^4 B^6$  і  $A_x^2 Mn_{1-x} B^6$  (напівмагнітні напівпровідники).

Восени 1958 р. у Києві відбулася знаменита міжнародна Рочестерська конференція з атомної енергетики, в якій брали участь багато відомих фізиків (із США, Канади, Англії, Франції, Німеччини, Італії, Японії та інших країн). Після закінчення конференції делегації країн відвідували ІФ АН УРСР, де їм показували наші досягнення в науці. У відділі напівпровідників їм демонстрували діючу установку витягування з розплаву монокристалів германію та колекцію монокристалів твердих розчинів заміщення ( $ZnS$ ,  $Zn_x Cd_{1-x} S$ ,  $CdS$ ,  $Cd_x Se_{1-x}$ ,  $CdSe$ ,  $Cd_x Te_{1-x}$ ,  $CdTe$ ), забарвлених у білий, зелений, жовтий, червоний,

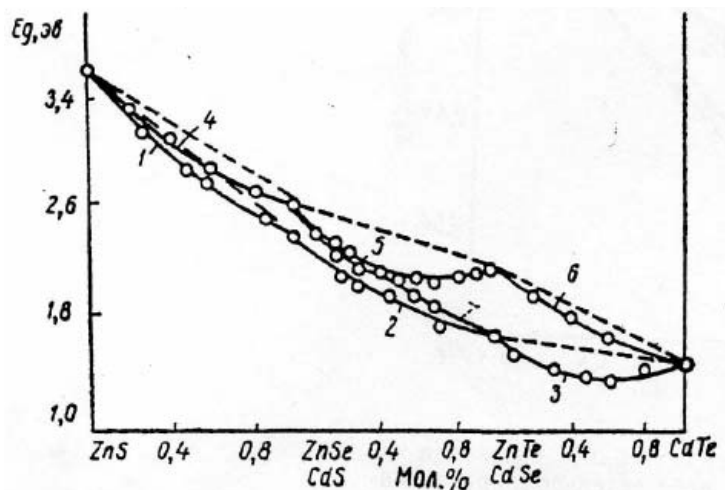


Рис. 2. Залежність ширини забороненої зони твердих розчинів від складу: 1 -  $Zn_x Cd_{1-x} S$ ; 2 -  $CdS_x Se_{1-x}$ ; 3 -  $CdSe_x Te_{1-x}$ ; 4 -  $ZnS_x Se_{1-x}$ ; 5 -  $ZnSe_x Te_{1-x}$ ; 6 -  $Zn_x Cd_{1-x} Te$ .

вишневий, аж до чорного кольору, залежно від їх складу та фізичних характеристик, що справило на гостей позитивне враження. Один із фізиків, лауреат Нобелівської премії, сказав, що лише в Києві вперше побачив напівпровідники і як їх виготовляють.

У середині 60-х років ХХ ст. на виставці досягнень народного господарства УРСР у Києві Інститут напівпровідників АН УРСР відзначено дипломом за нові напівпровідникові кристали групи  $A^2 B^6$  (М.І. Витрихівський, І.Б. Мізецька, А.Г. Федорус, В.Д. Фурсенко) і прилади на їх основі.

Багато науковців приїздили до Києва для ознайомлення з методами вирощування і дослідження напівпровідників, зокрема з НДІ матеріалознавства м. Зеленоград (поблизу Москви). Вони вдосконалили нашу методику вирощування масивних монокристалів  $CdS_x Se_{1-x}$  та інших, отримали авторське свідоцтво, впровадили у виробництво і навіть продавали за кордон. У 1980 р. в Москві на Всесвітньому конгресі з росту кристалів цей інститут з великим успіхом демонстрував кристали  $CdS_x Se_{1-x}$  та ін. (без посилання що вперше вони були вирощені в Києві, на що автором цих рядків було їм вказано).

У ІФ АН УРСР А.Ф. Прихотько і О.С. Давидовим були відкриті екситони в молекулярних кристалах, які всебічно досліджувались.

У 1956–1958 рр. у відділі А.Ф. Прихотько започаткували дослідження спектрів поглинання монокристалів групи  $A^2 B^6$ , вирощених у відділі напівпровідників. Про високу якість кристалів  $Zn_x Cd_{1-x} S$ ,  $CdS_x Se_{1-x}$  свідчила тонка структура спектрів поглинання при 20 К, яку приписували збудженню екситонів [12]. Проте через деякі технічні причини статтю не відправили негайно до друку. Майже

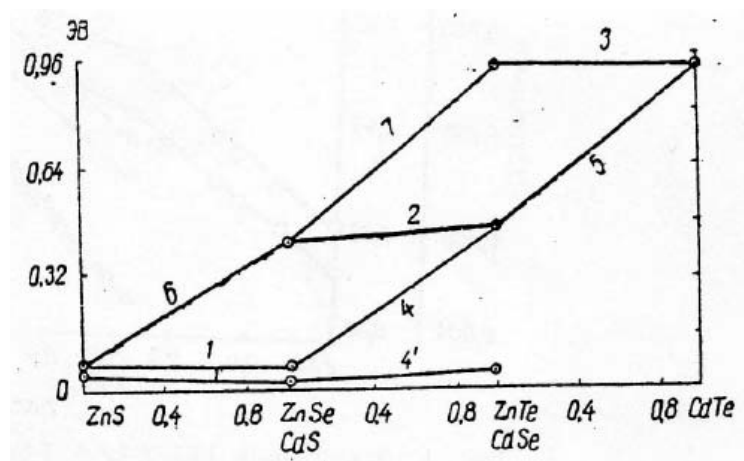


Рис. 3. Залежність величини спин-орбітальної взаємодії твердих розчинів від складу: 1 -  $Zn_x Cd_{1-x} S$ ; 2 -  $Zn_x Cd_{1-x} Se$ ; 3 -  $Zn_x Cd_{1-x} Te$ ; 4 -  $CdS_x Se_{1-x}$ ; 5 -  $CdSe_x Te_{1-x}$ ; 6 -  $ZnS_x Se_{1-x}$ ; 7 -  $ZnSe_x Te_{1-x}$ .

через два роки Є.Ф. Гросс і В.В. Соболев (ДАН ССРСР. 1960. **133**. 56) показали, що спектр випромінювання  $CdS_x Se_{1-x}$  при низьких температурах за структурою подібний до  $CdS$  (є посилання на нашу працю [6]). Нами вперше було показано, що великі концентрації ( $10^{18} - 10^{20} \text{ см}^{-3}$ ) донорних домішок (In, Ga) в  $CdS$  не випадають у вигляді іншої фази і призводять до зникнення екситонних смуг на краю поглинання, а акцепторні домішки (Cu, Ag) практично не впливають на екситони, випадаючи у вигляді іншої фази, яка змінює тип провідності з  $n$  на  $p$  [13-15].

Експериментально вперше в Україні досліджено й доведено вплив стану деформованої (шліфування, полірування) поверхні сульфиду кадмію на його фізичні властивості, зокрема, зникнення екситонних смуг на краю поглинання і відновлення їх після стравлювання деформованого шару мікронних розмірів, що важливо для напівпровідникових елементів сучасної мікроелектроніки, де стан його поверхні суттєво впливає на фізичні параметри [16].

У новому приміщенні інституту на початку 60-х років велику увагу приділяли впровадженню наукових результатів у виробництво. В.Є. Лашкар'єв через Міністерство оборонної промисловості СРСР разом із науково-дослідними інститутами Москви зніщював застосування монокристалів сульфиду кадмію в приладах для реєстрації електронних потоків на штучних супутниках Землі (В.Є. Лашкар'єв, Г.А. Федорус, В.Д. Фурсенко, М.І. Витрихівський, І.Б. Мізецька, А.П. Петрофіменко), а згодом розпочалися масштабні дослідження, розробки і застосування датчиків електронних потоків (ДЭ-2А) з високими експлуатаційними параметрами в електронних мікроскопах ЭВМ-100Л, які випускав Сумський завод (В.Д. Фурсенко, Г.А. Фе-

дорус, Т.А. Кудикіна, Н.Ф. Малюк). На основі дослідження рентгенопровідності монокристалів напівпровідників групи  $A^2B^6$  у широкому діапазоні жорсткості рентгенівського випромінювання розроблені датчики рентгенівського випромінювання (ДРМ-2), що застосовувались у промислових апаратах, які випускав завод “Актюбрентген”, а також датчики для  $\gamma$ -випромінювання.

У 1954 р. М.Ф. Дейген розповів мені, що працює над теорією резонансних явищ у радіоспектроскопії, зокрема електронного парамагнітного резонансу (ЕПР), теорією форми і ширини лінії ЕПР та їх застосуванням у лужно-галогенних кристалах. Через декілька років я звернувся до нього з пропозицією включити до його тематики і дослідження напівпровідників групи  $A^2B^6$ . Наприкінці 50-х років ХХ ст. вперше в ІФ АН УРСР, а згодом у відділі радіоспектроскопії напівпровідників ІН АН УРСР було започатковано дослідження методами радіоскопії спектрів ЕПР йонів  $Mn^{2+}$  у монокристалах  $CdS:Mn^{2+}$ . Досліджено кутові залежності частоти (ЕПР) та вперше визначено сталу кубічної складової кристалічного поля в монокристалах сульфїду кадмію [17]. Вперше досліджено поведінку спектра ЕПР  $Mn^{2+}$  залежно від складу ТРЗ  $CdS_{1-x}Se_x$ . Показано, що збільшення вмісту другої компоненти ТРЗ в межах  $0 \leq x \leq 0,05$  і  $0,99 \leq x \leq 1$  призводить до зникнення в спектрі ліній з  $M \neq 1/2$ ,  $m$  унаслідок їх розширення. Відбувається також розширення ліній супернадтонкої структури. При  $0,1 \leq x \leq 0,99$  у спектрі спостерігаються лінії з  $M = 1/2$ ,  $m$ , а також заборонені переходи типу  $\Delta M = \pm 1$ ,  $\Delta m = \pm 1$ . Інтенсивність останніх значно вища, ніж у чистих кристалах і не має помітної кутової залежності. Дослідження залежності від “ $x$ ” сталих  $A$  і  $g$ -фактора показали, що йони сірки є найближчими сусідами  $Mn^{2+}$  для  $0 \leq x \leq 0,85$ . Запропонована модель зв’язаних з аніонами другої компоненти хаотично розподілених у кристалі електричних диполів. Теоретично досліджено дію полів указаних диполів на парамагнітний йон. Теорія задовільно узгоджується з експериментом [18–21].

Зі збільшенням концентрації марганцю від сотих і більше молярних відсотків у монокристалах бінарних сполук  $A^2B^6$  ( $CdS$ ,  $CdSe$ ,  $CdTe$ ,  $ZnTe$ ) зникає тонка структура в спектрах ЕПР і утворюється новий клас твердих розчинів заміщення (ТРЗ) типу  $Me_xA_{1-x}B^2$  (де  $Me$  – метал, зокрема  $Mn$ ) з обмеженою розчинністю марганцю. В ІН АН УРСР автором цих рядків вперше в Україні були вирошені монокристали  $Zn_xMn_{1-x}Te$ ,  $Cd_xMn_{1-x}Se$ ,  $(CdSe)_x(MnS)_{1-x}$  та відомі раніше  $Cd_xMn_{1-x}Te$ .

Ці напівмагнітні напівпровідники зберігають фотоелектричні властивості та стають чутливими до магнітного поля. У зовнішньому магнітному полі спіни йонів  $Mn^{2+}$  орієнтуються за магнітним полем і створюють додаткове велике магнітне поле. Їх називають “напівмагнітними” або “розчиненими магнітними” напівпровідниками.

З 1976 р. в ІФ АН УРСР проводяться магнітооптичні дослідження напівмагнітних напівпровідників. Уперше на  $Cd_xMn_{1-x}Te$  [22], на  $Zn_xMn_{1-x}Te$  [23], на  $Cd_xMn_{1-x}Se$  [24], на  $(CdSe)_x(MnS)_{1-x}$  [25] було відкрито та досліджено явище гігантського спінового розщеплення енергетичних зон носіїв струму і екситонів у магнітних напівпровідниках, пов’язане з носій-йонною обмінною взаємодією. Напівмагнітні



напівпровідники відкрили ще один напрям досліджень на межі фізики напівпровідників та фізики магнітних явищ і розупорядкованих систем, що є важливими для нового напрямку дослідження спін-електроніки (спінтроніки).

Зі створенням лазерів з'явилися нові можливості в розвитку важливих напрямів науки і техніки. Однак для розв'язання багатьох завдань спектроскопії, нелінійної оптики, голографії, фотохімії, біології, медицини тощо необхідні квантові генератори, частота випромінювання яких могла б плавно перебудовуватися в широкому спектральному діапазоні. Для цього підходили монокристали ТРЗ напівпровідників групи  $A^2B^6$ , вирощені й досліджені в ІН АН УРСР. Деякі фізичні проблеми науковці різних відділів в Інституті фізики, а згодом і з Інститутом напівпровідників, розв'язували спільними зусиллями. В ІФ АН з 1963 р. працював твердотільний лазер на рубіні (змонтований самостійно) і започатковано дослідження зі взаємодії інтенсивного лазерного випромінювання з монокристалами напівпровідників групи  $A^2B^6$  і твердими розчинами на їх основі, зокрема двофотонне поглинання, яке використовується для інтенсивного об'ємного збудження і створення інверсійної заселеності в кристалах і отримання лазерної генерації.

Уперше на масивних монокристалах ТРЗ  $CdS_xSe_{1-x}$ ,  $Zn_xCd_{1-x}S$ ,  $Zn_xCd_{1-x}S$ ,  $CdSe_xTe_{1-x}$  одержано лазерну генерацію в широкому діапазоні спектра від ближнього ультрафіолету до ближньої інфрачервоної ділянки спектра при двофотонному збудженні моноімпульсами рубінового лазера при 77 К. У спектрах генерації всіх кристалів під час двофотонного збудження спостерігається вузька смуга, розташована поблизу краю поглинання, довжина хвилі якої змінюється з хемічним складом кристала услід за зміною ширини забороненої зони. Показано, що основним каналом їх генерації є екситонні переходи [26–31].

За праці зі створення лазерів з керованою частотою генерації колективу авторів Інституту фізики (М.С. Бродину, С.Я. Резниченко, М.С. Соскіну, М.Т. Тихонову, М.Т. Шпаку), Інституту напівпровідників (М.І. Витрихівський) та Інституту радіоелектроніки АН УРСР (І.Д. Дибенко, Харків) було присуджено Державну премію УРСР у галузі науки і техніки за 1974 р. з формулюванням: “За розробку фізичних основ керування частотою вимушеного випромінювання і створення комплексу лазерів з перестроюваною частотою”.

Крім лазерної генерації на масивних монокристалах при двофотонному збудженні рубіновим лазером, уперше в Україні та в СРСР були досліджені просторові та спектральні характеристики лазерної генерації в пелюсткових (пластинчастих) і голчастих у вигляді правильних шестигранних призм із дзеркальними поверхнями монокристалів  $CdS$ ,  $Zn_xCd_{1-x}S$ ,  $CdS_xSe_{1-x}$  при оптичному однофотонному збудженні азотним лазером ( $T = 4,2; 77$  і  $300$  К). Вказано на неспроможність раніше розповсюдженої моделі резонатора Фабрі–Перо і запропоновано інтерпретацію на основі нової моделі парціальних резонаторів, кожен із яких являє собою прямокутну комірку (мікропризму для “голки”). Експериментально продемонстровано важливу роль міжмодового розсіяння і оптичного зв'язку парціальних резонаторів у процесі генерації [32–35].

Таблиця 1. Кристали, вирощені у відділі напівпровідників  
ІФ АН УРСР та ІН АН УРСР

Кристали	Пріоритет	Джерело	Автори
<b>А. Бінарні напівпровідники</b>			
1. ZnS 2. ZnSe 3. ZnTe 4. CdS 5. CdSe 6. CdTe	Уперше в Україні вирощені монокристали методом синтезу з газової фази	1. Вопросы металлургии и физики полупроводников. М.:Изд-во АН СССР. 1959.	Мизецкая И.Б. Витриховский Н.И. Фурсенко В.Д.
		2. ФТТ. 1959. 1. 357 3. ФТТ. 1959. 1. 999 4. ФТТ. 1960. 2. 2219	Витриховский Н.И. Мизецкая И.Б.
		5. Информ. листок №51. ИПАН УССР. Киев, 1970.	Витриховский Н.И.
<b>Б. Трикомпонентні ТРЗ</b>			
<b>а) з катіонним заміщенням</b>			
7. $Zn_xCd_{1-x}S$	Уперше в Україні та світі, монокристали	ФТТ. 1960. 2. 2219	Витриховский Н.И. Мизецкая И.Б.
8. $Zn_xCd_{1-x}Se$		Информ. листок №51. ИПАН УССР. Киев, 1970.	Витриховский Н.И.
		УФЖ. 1970. 15, №4. 587	Бродин М.С. Витриховский Н.И. Гоер Д.Б.
9. $Zn_xCd_{1-x}Se$		Информ. листок №51. ИПАН УССР. Киев, 1970.	Витриховский Н.И.
		6. ФТТ. 1974. 16. 1379	Снитко О.В., Тягай В.А., Бондаренко В.Н., Витриховский Н.И.
10. $Mg_xCd_{1-x}Se$	Монокристали, вперше в Україні, може, і в світі	7. Письма в ЖТФ. 1979. 16. Вып.2. 1477	Витриховский Н.И. Стерлигов В.А., Тягай В.А.
11. $Mg_xCd_{1-x}Te$		8. ФТТ. 1979. 13. 2056	Витриховский Н.И., Евстигнеев А.М., Красико А.Н., Тягай В.А.

Кристали	Пріоритет	Джерело	Автори
<b>б) з аніонним заміщенням</b>			
12. $ZnS_xSe_{1-x}$ 13. $ZnS_xTe_{1-x}$	Уперше в Україні	Информ. листок №51. ИПАН УС- СР. Киев, 1970	Витриховский Н.И.
14. $ZnSe_xTe_{1-x}$		Информ. листок №51. ИПАН УС- СР. Киев, 1970	Витриховский Н.И.
		9. Сб. докл. “Совещ. твер- дые растворы – 75” (3-7.11.1975), Reinhardtsbrum, ГДР	Витриховский Н.И., Тягай В.А., Евсигнеев А.М.
		10. ФТТ. 1979. 21. 1775	Артамонов А.А., Валах М.Я., Витриховский Н.И.
15. $CdS_xSe_{1-x}$ 16. $CdS_xTe_{1-x}$	Уперше в Україні та світі	ФТТ. 1959. 1. 357 ФТТ. 1959. 1. 999	Витриховский Н.И. Мизецкая И.Б.
17. $CdSe_xTe_{1-x}$	Уперше в Україні	11. Изв. АН СССР. Сер. физ. неорган. матери- алы. 1971. №5. 757	Витриховский Н.И. Мизецкая И.Б., Олейник Г.С.
<b>В. Чотирикомпонентні</b>			
<b>а) з аніонним заміщенням</b>			
18. $ZnTe_{1-x-y}Se_xS_y$ ( $ZnTe_{1-2x}Se_xS_x$ )	Уперше в Україні (може, і в світі)	12. Phys.stat.sol. (b). 1983. 115. К.151	Litvinchuk A.P. Vitrikhovskii N.I.
		13. ФТТ. 1983. 25. 1926; ФТП. 1983. Вып.12. 2213– 2215	Валах М.Я., Литвинчук А.П., Сидоренко А.В., Витриховский Н.И.
		14. Кристалли- ческая структу- ра твердых рас- творов. Киев: Реклама, 1979	Витриховский Н.И.
19. $CdTe_{1-x-y}Se_xS_y$ ( $CdTe_{1-2x}Se_xS_x$ )	Уперше в Україні (може, і в світі)	14. 1979 15. Phys.stat.sol. (b). 1983. 128. 389	-//- Burlakov V.M., Pyrkov, Litvinchuk A.P., Tarasov G.G., Vitrikhovskii N.I.

Кристали	Пріоритет	Джерело	Автори
<b>б) з катіонно-аніонним заміщенням</b>			
20. $(\text{ZnSe})_x(\text{CdTe})_{1-x}$ $(\text{ZnTe})_x(\text{CdSe})_{1-x}$	Уперше в Україні (може, і в світі)	16.ФТП. 1973. Вып.7. 2247	Витриховский Н.И. Лисица М.П., Терехова С.Ф., Цебуля Г.Г.
21. $(\text{ZnS})_x(\text{CdTe})_{1-x}$ $(\text{ZnTe})_x(\text{CdS})_{1-x}$	Уперше в Україні (може, і в світі)	Сб. докл. совещ. "Твердые растворы-75" (3-7.11.1975), Reinhardtbrum, ГДР	Витриховский Н.И. Кипень А.А., Франив О.В.
<b>Г. Напівмагнітні напівпровідники</b>			
<b>а) з катіонним заміщенням</b>			
22. $\text{Mn}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Se}$		не опубліковано	
23. $\text{Mn}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Te}$	Монокристали, вперше в Україні	17.Письма в ЖЭТФ. 1978. 27. Вып.8. 141; 28. Вып.3. 119	Комаров А.М., Рябченко С.М., Витриховский Н.И.
24. $\text{Mn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Se}$	Монокристали, вперше в Україні	18. ЖЭТФ. 1980. 79. Вып. 4(10). 1954	Комаров А.М., Рябченко С.М., Семенов Ю.Г., Шанина Б.Д., Витриховский Н.И.
		19. Изв. АН СССР. Сер. физ. 1983. 47, №12. 2244	Витриховский Н.И. Комаров А.М., Шанина Б.Д.
		ФТТ. 1982. 24. 281	Валах М.Я., Литвинчук А.П., Витриховский Н.И.
		20. ФТП. 1983. вып.12. 2213	Витриховский Н.И. Евстигеев А.М., Красико А.Н., Снитко О.В.
25. $\text{Mn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$		ФТП. 1983. Вып.12. 2213	-//-
		21.ФТТ. 1982. 24. 2043	Валах М.Я., Литвинчук А.П., Витриховский Н.И.

Кристали	Пріоритет	Джерело	Автори
<b>б) з катіонно-аніонним заміщенням</b>			
26. $(\text{MnS})_x(\text{CdSe})_{1-x}$ 27. $(\text{MnS})_x(\text{CdTe})_{1-x}$ 28. $(\text{MnSe})_x(\text{CdTe})_{1-x}$	Уперше в Україні (може, і в світі)	ФТП. 1983. Вып.18. 2213	Витриховский Н.И. Евстигнеев А.М., Красико А.Н., Снитко О.В.
<b>Високотемпературна кераміка</b>			
29. $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$	Од-ночасно з іншими науковцями в Україні	Тез. и докл. на совеща-нии по сверхпро-водящей керами-ке, (Киев, 1987) “ЭПР-спектроскопия и СВЧ-диагности-ка сверхпроводящей керамики на основе Y-Ba-Cu-O”	Снитко О.В., Бугай А.А., Булах Б.М., Витриховский Н.И. Зарицкий И., Кончиц А.А., Козлов М.Д, Походня К.М., Шейнкман М.К.
<b>Гетеропереходи</b>			
30. $p(\text{SiC})-n(\text{CdS})$ 31. $p(\text{SiC}) - n(\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x})$		Тез. докл. 4-го Всесоюз. со-вещ. по элек-трическим явле-ниям в полупро-водниках (Одес-са, 1965) 22. АС №643034 (от 21.09.1978), приоритет от 1.12.1976. 23. АС №704380 (от 21.08.1979), приоритет от 19.06.1978	Азимходокаев Х.В. Витриховский Н.И.

Кристали	Пріоритет	Джерело	Автори
<b>Одноатомні напівпровідники</b>			
32. Si нитчасті і голчасті монокристали		Journal of Crystal Growth. 1993.129. 691-698 “Voids and channels in pentagonal crystals”	Романов А.А. (Физ.-тех. ин-т АН СССР им. А.Ф.Иоффе, Ленинград), Грязнов В.П., Полонский В.Г. (Ин-т физики высоких давлений АН СССР, г.Троицк), Непійко С.А. (ИФ НАН Украины), Витриховский Н.И. (ИП НАН Украины)
<b>Легування поверхні кремнію</b>			
33. Si:Mn 34. Si:Cu <sup>+2</sup>		Поверхность. Физика, химия, механика. 1983. №8. 88-94; 1986. №11. 73-79	Витриховский Н.И., Маевский В.М., Моздор В.Б., Ройцин А.Б.
<b>Легування об'єму CdS</b>			
35. CdS: Cu (Ag, Au) 36. CdS: In (Ga)	Досліджено вперше в Україні	1. Изв. АН СССР. Сер. физ. 1964. 28. №8. 1316-1317	Витриховский Н.И., Мизецкая И.Б.
		2. Phys.stat.sol. 1964. №56. K105-109	Бродин М.С., Витриховский Н.И., Курик М.В.
		3. Phys.stat.sol. 1965. 10. 525-534	Brodin M.S., Vitrikhovskii N.I., Kuric M.V.
		4. УФЖ. 1969. 14. №5. 728-734	Бродин М.С., Витриховский Н.И., Крицкий А.В., Курик М.В.

Кристали	Пріоритет	Джерело	Автори
CdS: Cu (Ag, Au) (Преципітати, випадіння другої фази)	Уперше в Україні	5. УФЖ. 1990. <b>35.</b> №5. 1088	Витриховский Н.И. Лев Б.Н.
37. CdS: Li	Уперше в Україні	6. УФЖ. 1970. <b>15.</b> №3. 511–513	Гнатенко Ю.П., Витриховский Н.И.
38. CdS: Cl		7. УФЖ. 1970. <b>15.</b> №5. 842–844	Гнатенко Ю.П., Витриховский Н.И. Курик М.В.
39. CdS: Er	Уперше в Україні	8. УФЖ. 1970. <b>15.</b> №7. 1167–1171 (люмінесценція)	Витриховский Н.И. Гудыменко Л.Ф.
		9. Спектроскопия кристаллов. Ленинград: Наука, Ленингр. отд., 1973	Гудыменко Л.Ф., Лисица М.П., Витриховский Н.И.
		10. УФЖ. 1976. <b>21.</b> №11. 1816–1819	Гуле Є.Г., Гудименко Л.Ф., Витрихівський М.І.
40. CdS: Mn	Уперше в Україні	11. ФТТ. 1964. <b>6.</b> Вып.9. 2756–2761	Дейген М.Ф., Маевский В.М., Витриховский Н.И.
41. CdS <sub>x</sub> Se <sub>1-x</sub> :Mn	Уперше в світі	12. ФТТ. 1967. <b>9.</b> 2437–2439	Маевский В.А., Гейфман И.Н. Витриховский Н.И.
		13. ФТП. 1968. <b>2.</b> Вып.8. 101–112	Дейген М.Ф., Зевин В.Я., Маевский В.М., Гейфман И.Н., Коновалов В.И., Витриховский Н.И.
42. CdS: Fe <sup>57</sup> 43. CdS <sub>x</sub> Se <sub>1-x</sub> : Fe <sup>57</sup> 44. CdSe: Fe <sup>57</sup>	Уперше в Україні	14. Изв. АН Лит. ССР. 1969. №5. 17–25	Вейц Б.И., Витриховский Н.И. Григалис В.Я., Лисин Ю.Д.

Кристали	Пріоритет	Джерело	Автори
45. CdS <sub>x</sub> Se <sub>1-x</sub> : Eu <sup>2+</sup>	Уперше в Україні (може, і в світі)	ФТТ. 1971. <b>13</b> . 930–932 “Определение электродипольных моментов – новых параметров кри- сталличес- кого поля – в сме- шанных кристал- лах типа A <sub>2</sub> B <sub>6</sub> - A <sub>2</sub> 'B <sub>6</sub> ”	Дейген М.Ф., Гейфман И.Н., Дерюгина Н.И., Маевский В.М., Витриховский Н.И
<b>Легування поверхні лужно-галогенних кристалів</b>			
46. NaCl: Mn <sup>2+</sup> 47. KCl: Mn <sup>2+</sup>	Мабуть, уперше в Україні ?	Поверхность. Физика, химия, механика. 1989. №1. 128- 134. “Электрон- ный па- рамагнитный ре- зонанс на поверх- ности щелочно- галлоидных кристаллов” Письма в ЖТФ. 1993. <b>10</b> . Вып.8. 46–49 “За- висимость струк- турных дефектов кристалла от его размеров”	Маевский В.М., Витриховский Н.И Моздор Е.В., Ройцин А.Б. Маевский В.М., Витриховский Н.И Зисман Е.Р., Ройцин А.Б.
NaCl: Mn <sup>2+</sup> 48. LiCl: Mn <sup>2+</sup> 49. NaCl: Eu <sup>2+</sup> 50. KBr: Eu <sup>2+</sup>	Мабуть, уперше в Україні ?	Appl.Magn. Re- son. 2000. <b>18</b> . 349–358 “EPR of Mn <sup>2+</sup> and Eu <sup>2+</sup> Ion in the Bulk and on the Surface of A <sup>I</sup> B <sup>VII</sup> Type Single-and- Microcrystals.”	V.M. Maevskii, E.V. Mozdor, A.B. Roitsin , N.I. Vitrikhovskii, E.R. Zusman



Наприкінці 60-х і на початку 70-х років минулого століття у відділі фізики поверхневих явищ у напівпровідниках, очолюваному О.Б. Снітком, застосовано методи модуляційної спектроскопії для дослідження напівпровідників і доведено існування екситонів у CdS при кімнатній температурі та виявлено новий тип осциляцій, пов'язаний з польовою дисоціацією екситонів [36], досліджено спектральні та польові характеристики диференціального електровідбиття на  $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$  [37].

Уперше були вирощені напівмагнітні напівпровідники чотирикомпонентних ТРЗ з катіонно-аніонним заміщенням  $(\text{MnS})_x(\text{CdSe})_{1-x}$ ,  $(\text{MnS})_x(\text{CdTe})_{1-x}$ ,  $(\text{MnSe})_x(\text{CdTe})_{1-x}$ ,  $\text{Cd}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ , та відомі раніше  $\text{Cd}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Te}$ , досліджені їх спектри електровідбиття, на основі яких визначені параметри зонної структури [38].

Уперше в Україні було започатковано дослідження пропускання і поглинання в інфрачервоній ділянці спектра (до 25 мкм) на CdS,  $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ , CdSe і вказано на необхідність вивчення їх у далекому ІЧ-діапазоні, в який потрапляють фундаментальні коливання атомів кристалічної ґратки напівпровідників [39]. Приладів для таких досліджень ще не було, і тому частину робіт з вивчення спектрів у далекому ІЧ-діапазоні для трикомпонентних ТРЗ напівпровідників групи  $\text{A}^2\text{B}^6$  провели разом зі співробітниками Фізичного інституту ім. Лебедева АН СРСР (м.Москва). Експериментально були вивчені довгохвильові оптичні фонони залежно від складу ТРЗ на  $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$  [40]. Досліджено й уточнено основні оптичні параметри ZnTe, CdTe та  $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ , зокрема значення частот оптичних фононів як функція складу [41]. Було показано, що ТРЗ з катіонним заміщенням є одномодами, а аніонним - двомадами. Вперше методами довгохвильової ІЧ-спектроскопії досліджено оптичні властивості чотирикомпонентних ТРЗ з аніонним заміщенням  $\text{CdTe}_{1-x-y}\text{Se}_x\text{S}_y$ ,  $\text{ZnTe}_{1-x-y}\text{Se}_x\text{S}_y$ . Виявлено різні типи перебудови коливальних спектрів цих систем залежно від компонентного складу. Теоретичні обчислення концентраційних залежностей частот поздовжніх і поперечних коливань задовільно узгоджені з експериментом [42].

Досліджено спектри комбінаційного розсіяння світла кристалів ТРЗ  $\text{ZnTe}_x\text{Se}_{1-x}$  [43] та чотирикомпонентних ТРЗ з аніонним заміщенням  $\text{ZnTe}_{1-2x}\text{Se}_x\text{S}_x$  [44, 45], де показано вплив резонансної взаємодії на характер перебудови фононного спектра залежно від хемічного складу.

Уперше в Україні досліджено фононні спектри, а згодом і люмінесценцію кристалів  $\text{Mn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Se}$  та інтерференцію однофононних і двофононних станів у кристалах  $\text{Mn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ , зумовлену ангармонізмом [46, 47].

Окремий цикл робіт присвячений технології та дослідженням фізичних властивостей легованих напівпровідникових кристалів [48–61].

У таблиці подано назви кристалів напівпровідників, вирощених і досліджених у відділі ІФ АН УРСР до 1960 р та в ІН АН України з 1961 р. Дослідження проводилися у співпраці з науковими інститутами України і СРСР (за участю автора).

У 1986 р. швейцарські вчені отримали Нобелівську премію за відкриття і дослідження високотемпературної надпровідності на керамічних матеріалах, сколихнувши світову наукову громадськість, зокрема

й українську. Директор Інституту В.О. Снітко в кінці 1986 р. доручив мені відкласти всю планову роботу і зайнятись розробкою технології надпровідної високотемпературної кераміки. Через кілька місяців цю проблему було успішно розв'язано – інститут отримав власні зразки для досліджень, а в 1987 р. на конференції з надпровідності в Києві ми доповідали колективну роботу (О.В. Снітко, А.А. Бугай, Б.М. Булах, М.І. Витрихівський, І.І. Зарицький, А.А. Кончиц, Н.Б. Козлов, С.Н. Колесник, К.М. Походня, М.К. Шейнкман. ЭПР-спектроскопія і СВЧ-діагностика надпровідної кераміки на основі  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ), яка отримала схвальну оцінку (зокрема за якість зразків).

Особливість Київської школи фізиків в тому, що вони провадили дослідження комплексно, у співпраці експериментаторів і теоретиків, а також реалізували повний замкнений цикл робіт – від технології виготовлення кристалів, їх дослідження аж до впровадження у виробництво.

Технологія вирощування монокристалів напівпровідників і дослідження їх фізичних властивостей, зокрема вузькозонних  $\text{A}^2\text{B}^6$ ,  $\text{A}^4\text{B}^6$  і ТРЗ на їх основі, успішно розвивалась при університетських та інститутських кафедрах з напівпровідників та електроніки в багатьох містах України (Чернівці, Львів, Ужгород, Одеса, Дрогобич, Харків, Дніпропетровськ, Київ (Інститут матеріалознавства АН УРСР) та ін.). Ці дослідження В.Є Лашкар'ювим були ідейно об'єднані в одну програму. Ці кафедри також готували кадри для потужної напівпровідникової та електронної промисловості України.

## ЛІТЕРАТУРА

- [1] *Ляшенко В.И., Федорус Г.А.* ЖЭТФ. 1938. **8**, вып.7. 818–824; Известия АН СССР. 1938. 641–650.
- [2] *Лашкарев В.Е., Косоногова К.М.* Известия АН СССР, сер.физ. 1941. **5**. 478.
- [3] *Мизецкая И.Б., Витриховский Н.И., Фурсенко В.Д.* Влияние условий выращивания монокристаллов  $\text{CdS}$  и  $\text{CdSe}$  на их физические свойства. Вопросы металлургии и физики полупроводников. М: Изд-во АН СССР. 1959. 107–111.
- [4] *Витриховский Н.И.* Канд. диссертация, Выращивание монокристаллов группы  $\text{A}^2\text{B}^6$  с заданными параметрами и исследование их некоторых физических свойств. 1967, Институт полупроводников АН УССР, Киев.
- [5] *Витриховский Н.И., Даценко Л.И., Скороход М.Я.* Исследование дефектов структуры монокристаллов  $\text{CdS}$ . ФТТ. 1965. **7**. 870–876.
- [6] *Витриховский Н.И., Мизецкая И.Б.* Получение смешанных монокристаллов  $(\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x})$  из паровой фазы и их некоторые характеристики. ФТТ. 1959. **1**. Вып.3. 397–402.
- [7] *Витриховский Н.И., Мизецкая И.Б.* Получение смешанных кристаллов  $\text{CdS}_x\text{Te}_{1-x}$  и их характеристики. ФТТ. 1959. **1**. 996–999.

- [8] *Витриховский Н.И., Мизецкая И.Б.* Смешанные монокристаллы  $Zn_x Cd_{1-x} S$  и некоторые их характеристики. ФТТ. 1960. **2**. Вып.10. 2579–2584.
- [9] *Витриховский Н.И., Мизецкая И.Б.* Влияние условий выращивания на некоторые физические свойства смешанных кристаллов  $CdS_x Se_{1-x}$ . ФТТ. 1961. **3**. Вып.5, 1581–1586.
- [10] *Витриховский Н.И.* Метод управления некоторыми физическими параметрами в соединениях  $A_2 B_6$ . Киев: Наук. Думка. 1970. Информ. листок №51. Институт полупроводников АН УССР. 1–5.
- [11] *Brodin M.S., Kurik M.V., Vitrikhovskii N.I.* Optical Properties and Energy Band Structure of ZnS-CdS Single Crystals. Journal of the Phys. Society of Japan. 1966. **21**. Supplement. 127–129.
- [12] *Бродин М.С., Витриховский Н.И., Страшников М.И.* Структура спектров смешанных кристаллов  $Zn_x Cd_{1-x} S$ ,  $CdS_x Se_{1-x}$  при 20 К. ФТТ. 1960. **3**. 2882–2885.
- [13] *Brodin M.S., Vitrikhovskii N.I., Kurik M.V.* The Fundamental Absorption Edge of Doped CdS Single Crystals. Phys. Stat. Sol. 1965. **10**. 525–534.
- [14] *Витриховский Н.И., Курик М.В.* О природе наблюдаемой дырочной проводимости CdS с примесью меди. ФТТ. **7**. 3676–3678, 1965.
- [15] *Витриховський М.І., Гавалешко М.П., Курик М.В.* Магнітна сприйнятливість монокристалів CdS. УФЖ. 1964. **9**. 1217–1220.
- [16] *Vitrikhovskii N.I., Kurik M.V.* Effect of the Surface State on the Fine Structure and Fundamental Absorption of the CdS Crystals, Surface Science. 1965. **3**. 415–418.
- [17] *Дейген М.Ф., Маевский В.М., Зевин В.Я., Витриховский Н.И.* Электронный парамагнитный резонанс  $Mn^{++}$  в CdS. ФТТ. 1964. **6**. Вып.9. 2756–2761.
- [18] *Маевский В.М., Гейфман И.Н., Витриховский Н.И.* ЭПР  $Mn^{++}$  в некоторых смешанных кристаллах типа  $A_2 B_6 - A_2 B_6$ . ФТТ. 1968. **10**. 3471–3479.
- [19] *Дейген М.Ф., Зевин В.Я., Маевский В.М., Гейфман И.Н., Коновалов В.И., Витриховский Н.И.* Исследование ЭПР в  $Mn^{2+}$  в смешанных монокристаллах  $CdS_x Se_{1-x}$ . ФТП. 1968. **2**. Вып.8, 1101–1112.
- [20] *Маевский В.М., Гейфман И.Н., Витриховский Н.И.* ЭПР  $Mn^{++}$  в монокристаллах  $CdS_x Se_{1-x}$ . ФТТ. 1967. **9**. 2437–2439.
- [21] *Дейген М.Ф., Гейфман И.Н., Дерюгина Н.И., Маевский В.М., Витриховский Н.И.* Определение электродипольных моментов – новых параметров кристаллического поля в смешанных кристаллах типа  $A_2 B_6 - A_2 B_6$ . ФТТ. 1971. **13**. 930–932.

- [22] Комаров А.М., Рябченко С.М., Жеру И.И., Иванчук Р.Д., Терлецкий О.В. ЖЭТФ. 1977. **73**. 608.
- [23] Комаров А.М., Рябченко С.М., Витриховский Н.И. Гигантское магнитное расщепление экситонной полосы отражения в кристалле ZnTe:Mn. Письма в ЖЭТФ. 1978. **27**. Вып.8. 441–445; Магнитополовое расщепление  $n=2$  экситонного состояния в ZnTe:Mn. Письма в ЖЭТФ. 1978. **28**. Вып.3. 119–123.
- [24] Комаров А.М., Рябченко С.М., Семенов Ю.Г., Шанина Б.Д., Витриховский Н.И. Гигантское спиновое расщепление экситонных состояний в гексагональном кристалле CdSe:Mn. ЖЭТФ. 1980. **79**. Вып.4(10). 1554–1560.
- [25] Абрамишвили А.Г., Витриховский Н.И., Комаров А.М., Рябченко С.М. Магнитооптические исследования полумагнитного полупроводника  $(\text{CdSe})_{1-x}(\text{MnS})_x$ . ФТТ. 1986. **28**, №7. 2032–2037.
- [26] Бродин М.С., Витриховский Н.И., Закревский С.В., Резниченко В.Я. Генерация на смешанных кристаллах  $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$  при возбуждении излучением рубинового ОКГ. ФТТ. 1966. **8**, №10. 3084–3086.
- [27] Бродин М.С., Витриховский Н.И., Закревский С.В., Резниченко В.Я. Свечение смешанных кристаллов  $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}$  при двухфотонном возбуждении. ФТТ. 1967. **9**, №8. 2163–2166.
- [28] Бродин М.С., Витриховський М.І., Закревський С.В., Резніченко В.Я. Світіння кристалів CdS-CdSe типу лазерної генерації при двофотонному збудженні їх рубіновим ОКГ. УФЖ. 1966. **11**, №3. 344–345.
- [29] Бродин М.С., Витриховский Н.И., Закревский С.В., Резниченко В.Я. Исследование свечения кристаллов  $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}$  при возбуждении рубиновым лазером. Кв. электроника. 1968. №3. 54–61.
- [30] Бродин М.С., Витриховский Н.И., Гоер Д.Б. Исследование экситонных спектров, спонтанное и стимулированное излучение монокристаллов ZnSe и  $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Se}$ . УФЖ. 1970. **15**, №4. 587–593.
- [31] Бродин М.С., Витриховский Н.И., Кипень А.А., Мизецкая И.Б. Стимулированное свечение монокристаллов CdTe и твердых растворов замещения  $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$  при двухфотонном возбуждении. Темат. сб. “Лазеры с перестраиваемой частотой”. Киев: Изд-во АН УССР. 1973.
- [32] Бродин М.С., Витриховский Н.И., Кипень А.А., Шевель С.Г., Янушевский Н.И. Пространственное распределение и моды лазерной генерации лепестковых монокристаллов  $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}$  при оптическом однофотонном возбуждении. Кв. электроника. 1978. **5**, №6. 1272–1278.

- [33] Бродин М.С., Витриховский Н.И., Кипень А.А., Шевель С.Г., Янушевский Н.И. Пространственное распределение и моды лазерной генерации лепестковых монокристаллов  $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$  при оптическом однофотонном возбуждении. УФЖ. 1978. **23**, №5. 838–842.
- [34] Brodin M.S., Vitrikhovskii N.I., Kypen A.A., Shevel S.G. and Yanushevskii N.I. Spatial on Spectral Characteristics and a New Model of Laser Generation for CdS-Type Single Crystals under One-Photon Excitation. Phys.Stat.Sol. (a). 1983. **78**. 349–363.
- [35] Brodin M.S., Vitrikhovskii N.I., Kipen A.A., Shevel S.G., Yanushevskii N.L. Special Distribution and Modes of Lasing  $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}$  Crystal. Optical Communication. 1978. **1**, №1. 93–97.
- [36] Бондаренко В.Н., Витриховский Н.И., Тягай В.А. Электроотражение смешанных монокристаллов  $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ . ФТТ. 1971. **13**. Вып.8. 2209–2215.
- [37] Снитко О.В., Тягай В.А., Бондаренко В.Н., Витриховский Н.И., Попов В.Б. Спектры электроотражения монокристаллов  $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ . ФТТ. 1974. **16**. Вып.5. 1373–1381.
- [38] Витриховский Н.И., Евстигнеев А.М., Красико А.Н., Снитко О.В. Спектры электроотражения полумагнитных полупроводников  $\text{A}_2\text{Mn}_{1-x}\text{B}_6$ . ФТП. 1983. Вып.12, 2213–2215.
- [39] Витриховський М.І. Інфрачервоні спектри пропускання монокристалів  $\text{CdS}$ ,  $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ ,  $\text{CdSe}$ . УФЖ. 1962. **7**. 445–446.
- [40] Виноградов Е.А., Водопьянов Л.К., Олейник Г.С. Длинноволновые оптические фононы в неупорядоченной системе смешанных кристаллов  $\text{CdSe}_{1-x}\text{Te}_x$ . ФТТ. 1973. **15**. 452–455.
- [41] Водопьянов В.А., Виноградов Е.А., Цуркан А.Е., Витриховский Н.И. Основные оптические константы теллуридов цинка и кадмия. ЖПС. 1974. **XXI**. 320–328.
- [42] Burlakov V.M., Litvinchuk A.P., Pyrkov V.N., Tarasov G.G., and Vitrikhovskii N.I. Optical Properties of the Quaternary II-VI Mixed Crystals in the Far Region. Phys.stat.sol (b). 1985. **128**. 389–400.
- [43] Артамонов В.В., Валах М.Я., Витриховский Н.И. Влияние резонансного взаимодействия на характер перестройки фононного спектра кристаллов  $\text{ZnTe}_x\text{Se}_{1-x}$ . ФТТ. 1979. **21**. Вып.6. 1773–1776.
- [44] Валах М.Я., Литвинчук А.П., Сидоренко В.Н., Витриховский Н.И. Люминесценция и фононные спектры полупроводниковых твердых растворов на основе сульфида, селенида и теллурида цинка. ФТТ. 1983. **25**. Вып.7. 1926–1931.
- [45] Litvinchuk A.P. and Vitrikhovskii N.I. The Variation of the Energy Gap with Composition in the Quaternary Alloy System  $\text{ZnTe}_{1-2x}\text{Se}_x\text{S}_x$ . Phys.stat.sol. (b). 1983. **115**. K151–154.

- [46] *Валах М.Я., Литвинчук А.П., Витриховский Н.И.* Люминесценция и фоновные спектры кристаллов  $Mn_x Cd_{1-x} Se$ . ФТТ. 1982. **24**. Вып.1. 281–283.
- [47] *Валах М.Я., Литвинчук А.П., Витриховский Н.И.* Интерференция однофононных и двухфононных состояний в кристаллах  $Mn_x Cd_{1-x} Te$ , обусловленная ингармонизмом. ФТТ. 1982. **24**. Вып.7. 2043–2045.
- [48] *Гнатенко Ю.П., Витриховський М.І.* Відбиття і люмінесценція кристалів CdS, легованих літієм (Li). УФЖ. 1970. **15**, №3. 511–513.
- [49] *Витриховський М.І., Гнатенко Ю.П., Курик М.В.* Вплив домішки хлору на екситон-фононну взаємодію в CdS. УФЖ. 1970. **15**, №5. 842–844.
- [50] *Витриховский Н.И., Мизецкая И.Б.* Легирование крупных кристаллов CdS в процессе их роста и некоторые физические характеристики полученных образцов. Изв. АН СССР. Сер. физ. 1964. **28**, №8. 1316–1317.
- [51] *Бродин М.С., Витриховский Н.И., Курик М.В.* О влиянии легирования на экситонный спектр монокристаллов CdS. Phys.stal.solidi. 1964. №5. K105–109.
- [52] *Бродин М.С., Витриховський М.І., Крицький О.В., Курик М.В.* Люмінесценція монокристалів CdS, легованих донорними домішками. УФЖ. 1969. **14**, №5. 728–734.
- [53] *Витриховський М.І., Лев Б.І.* Преципітати в сильнолегованих напівпровідниках. УФЖ. 1990. **35**, №7. 1088–1093.
- [54] *Витриховський М.І., Гудименко Л.Ф.* Люмінесценція монокристалів, активованих ербієм. УФЖ. 1970. **15**. 1167–1171.
- [55] *Гудыменко Л.Ф., Лисица М.П., Витриховский Н.И.* Механизм возбуждения фотолюминесценции  $A^{II} B^{VI}$ , активированных эрбием // Спектроскопия кристаллов, 220–223. Ленинград: Наука, 1973.
- [56] *Гуле Є.Г., Гудименко Л.Ф., Витриховський М.І.* Спектри різних центрів  $Er^{+3}$  в CdS. УФЖ. 1976. **21**. 1816–1819.
- [57] *Вещь Б.И., Витриховский Н.И., Григалис В.Я., Лисин Ю.Д.* Эффект Мессбауэра на примесных ядрах  $Fe^{57}$  в полупроводниковых соединениях  $A^{II} B^{VI}$ . Изв. Академии Наук Лит. ССР. (1969). **5**. 17–25.
- [58] *Маевский В.М., Витриховский Н.И., Моздор Е.В., Ройцин А.Б.* Исследование ЭПР поверхностных центров Mn на кремнии Si:Mn. Поверхность. Физика, химия, механика. 1983. №8. 88–94.

- [59] *Маевский В.М., Витриховский Н.И., Моздор Е.В., Ройцин А.Б.* Электронный парамагнитный резонанс ионов  $\text{Cu}^{2+}$  на поверхности кремния. *Поверхность. Физика, химия, механика.* 1986. №11. 73–79.
- [60] *Маевский В.М., Витриховский Н.И., Моздор Е.В., Ройцин А.Б.* Электронно–парамагнитный резонанс ионов  $\text{Mn}^{2+}$  на поверхности щёлочно–галлоидных кристаллов. *Поверхность. Физика, химия, механика.* 1989. №1. 128–134.
- [61] *Maevskii V.M., Mozdor E.V., Roitsin A.B., Vitrikhovskii N.I., Zusman E.R.* EPR of  $\text{Mn}^{2+}$  and  $\text{Eu}^{2+}$  Ions in the Bulk and on the Surface of  $\text{A}^I\text{B}^{VII}$  Type Single–and–Microcrystals. *Appl. Magn. Reson.* 2000. **18**. 549–558.
- [62] *Бродин М.С., Витриховский М.И., Купень А.А., Мизецкая И.Б.* Спектральное исследование энергетической структуры смешанных монокристаллов  $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$ . *ФТП.* 1972. **6**. Вып.4. 698–702.

**PIONEERING DEVELOPMENTS  
OF SEMICONDUCTOR MATERIALS TECHNOLOGY  
IN UKRAINE: A RETROSPECTIVE REVIEW  
MADE BY ONE OF DIRECT PARTICIPANTS  
OF THIS RESEARCH**

*Mykola VYTRYKHIVSKYJ*

V. Lashkaryov Institute of Semiconductor Physics,  
National Academy of Sciences of Ukraine  
41 Nauky av., Kyiv 03028, Ukraine

Short review of the research performed on the growth technologies as well as physical investigations of the wide-band semiconductors of  $\text{A}^2\text{B}^6$  group and solid solutions on its basis are presented. The main results of the investigations of band structure, phonon spectra and spectra of electron paramagnetic resonance (EPR) of  $\text{Mn}^{2+}$  in  $\text{CdS}$ ,  $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$  are presented. Laser generation using  $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}$ ,  $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ ,  $\text{CdS}_x\text{Te}_{1-x}$  single crystals and the magneto-optical properties of semi-magnetic semiconductors are investigated. The results of electron microscopy studies of the needle and thread-like  $\text{CdS}$ ,  $\text{CdTe}$  and  $\text{Si}$  single crystals of micron and smaller sizes are discussed.