

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Физический институт имени П. Н. Лебедева
Российской академии наук

На правах рукописи

Ченцов Семен Игоревич

**СПЕКТРОСКОПИЯ ОТДЕЛЬНЫХ ДЕФЕКТОВ В
ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ СОЕДИНЕНИЯХ A_2B_6 И
ГЕТЕРОСТРУКТУРАХ НА ИХ ОСНОВЕ**

Специальность 1.3.8 – Физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание учёной степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
кандидат физико-математических наук
Кривобок Владимир Святославович

Москва – 2021

Оглавление

ВВЕДЕНИЕ.....	5
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	10
1.1 Основные механизмы излучательной рекомбинации в полупроводниках с прямым краем собственного поглощения.....	10
1.1.1 Излучательные переходы в прямозонных полупроводниковых кристаллах	10
1.1.2. Свободные экситоны	12
1.1.3. Уровни мелких примесных центров	17
1.1.4. Примесные переходы	19
1.1.5. Излучательные переходы с участием связанных экситонов (A^0X и D^0X)	21
1.1.6. Люминесценция протяжённых дефектов	23
1.1.7. Разрешение одиночных дефектов в микрофотолюминесценции.....	24
1.2. Роль фононов в процессах излучательной рекомбинации	26
1.2.1 Формула Хуанга-Рис	26
1.2.2. Модель электронных состояний с низким фактором Хуанга-Рис	29
1.2.3. Отклонения от формулы Хуанга-Рис.....	30
1.3. Структурные дефекты, связанные с дислокациями, в кубических полупроводниках	32
1.3.1. Общие сведения	32
1.3.2. Частичные дислокации Шокли и Франка.....	34
1.3.3. Пары частичных дислокаций с нулевой проекцией вектора Бюргерса на плоскость (1 1 0).....	37
1.3.4. Диссоциировавшие 60° дислокации с 30° и 90° парами частичных дислокаций Шокли	38
1.3.5. Диссоциировавшие в частичные дислокации Шокли и Франка 60° дислокации	41
1.3.6. Ступеньки на границе двойникования.....	42
1.3.7. 3D томография дислокационного ядра с помощью электронного микроскопа в режиме «Through-focus».....	43
1.4. Особенности люминесценции протяжённых дефектов в A_2B_6	44
1.4.1. Полосы Y- и Z- люминесценции	44
1.4.2. Напряженные эпитаксиальные пленки A_2B_6	46
1.4.3. Особенности дислокационного излучения напряжённых гетероэпитаксиальных плёнок полупроводников группы A_2B_6	48
1.4.4. Наблюдение узких линий излучения, связанных с дислокациями, в CdS	50
ГЛАВА 2. ОПИСАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТА И ОБРАЗЦОВ.....	52

2.1	Описание установки для измерения микрофотолюминесценции	52
2.2	Образцы, отобранные для исследований микрофотолюминесценции.....	54
2.2.1.	Твердый раствор CdZnTe с низким содержанием Zn.....	55
2.2.2.	Релаксированные эпитаксиальные пленки.....	56
2.2.3.	Квантовые ямы ZnSe/ZnMgSSe	58
ГЛАВА 3. ОБНАРУЖЕНИЕ ОДИНОЧНЫХ ИЗЛУЧАТЕЛЕЙ, СВЯЗАННЫХ С ДИСЛОКАЦИЯМИ, В ТВЁРДЫХ РАСТВОРАХ CdZnTe И ПЛЁНКАХ CdTe.....		61
3.1	Одиночные излучатели, связанные с протяжёнными дефектами в полупроводниковом твёрдом растворе CdZnTe	61
3.1.1	Характеристика образца.....	61
3.1.2	Излучатели «первого типа»	63
3.1.3	Излучатели «второго типа».....	67
3.1.4	Модель излучающих состояний	69
3.1.5	Выводы по CdZnTe	72
3.2	Идентификация одиночных излучателей, связанных с протяжёнными дефектами, в плёнках CdTe/Si и CdTe/GaAs.....	73
3.2.1	Характеризация CdTe/Si и CdTe/GaAs с помощью фотолюминесценции	73
3.2.2	Одиночные излучатели в CdTe/Si и CdTe/GaAs	74
3.2.3	Идентификация состояний, ответственных за одиночные излучатели, в CdTe/Si и CdTe/GaAs	78
3.2.4	Выводы по CdTe/Si и CdTe/GaAs.....	83
ГЛАВА 4. ПРИЗНАКИ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА И ЛАЗЕРНЫЙ ОТЖИГ		84
4.1	Обнаружение признаков фазовых переходов в электронно-дырочной системе, связанной с ядрами дислокаций, в теллуриде кадмия	84
4.2	Лазерный отжиг вблизи одиночных дислокаций	86
ГЛАВА 5. ИЗОЛИРОВАННЫЕ (КВАНТОВЫЕ) ИЗЛУЧАТЕЛИ В ШИРОКОЙ КВАНТОВОЙ ЯМЕ ZnSe/ZnMgSSe		89
5.1	Обнаружение одиночных излучателей в квантовой яме ZnSe/ZnMgSSe	89
5.1.1	Спектры фотолюминесценции квантовой ямы ZnSe/ZnMgSSe	89
5.1.2	Одиночные излучатели, связанные с протяжёнными дефектами, в квантовой яме ZnSe/ZnMgSSe.....	90
5.1.3	Одиночные донорно-акцепторные пары в квантовой яме ZnSe/ZnMgSSe	92
5.2	Зондирование одиночных акцепторов в широкой квантовой яме на основе ZnSe методами оптической спектроскопии	97
ЗАКЛЮЧЕНИЕ		101
Благодарности.....		102

Список сокращений и условных обозначений	103
Список литературы	104

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования и степень её разработанности. В настоящее время активно обсуждается влияние наиболее распространенных типов протяженных дефектов, таких как дислокации [1,2], границы зерен [3,4], дефекты упаковки [5] и др. [6] на электронно-дырочную систему объемных полупроводников и полупроводниковых гетероструктур на основе соединений A_2B_6 . Интерес к этим вопросам обусловлен, в частности, тем, что механизмы релаксации носителей и формирования электронного спектра в полупроводниковых материалах, содержащих протяженные дефекты, играют решающее значение для целого ряда коммерчески востребованных технологий, в том числе, связанных с солнечной энергетикой [7-9], изготовлением фотодетекторов различного типа [1,10,11] и источников излучения [12].

Результаты расчетов “из первых принципов” [13,14] позволяют утверждать, что при наличии оборванных связей, электронные свойства и внутренняя структура протяженных дефектов, могут радикально зависеть от их взаимодействия с примесями и собственными точечными дефектами. В ряде случаев данное взаимодействие приводит к сложным процессам, которые, согласно расчетам, являются критичными для управления свойствами материалов [15,16].

К настоящему времени достигнут большой прогресс в исследовании структурных свойств протяженных дефектов за счёт выделения и детального исследования одиночных объектов, что позволяет избежать принципиальных ограничений, возникающих при исследовании макроскопических свойств разупорядоченных систем. Последующая систематизация и анализ экспериментальных данных на основе расчётов «из первых принципов» обеспечили получение новых результатов в этой области.

Тем не менее, даже в случае протяженных дефектов с хорошо изученными структурными свойствами проблема экспериментального определения их электронного спектра, как правило, остается нерешенной. Ключевые ограничения связаны, в первую очередь, с беспорядком, который исключает однозначное отождествление тех или иных особенностей, связанных с электронной подсистемой. В то же время, именно электронные свойства дефектов наиболее существенны для большинства приборных применений.

Как и в случае структурных свойств, трудности, связанные с сильным разупорядочением при исследовании макроскопического ансамбля протяженных дефектов, могут быть преодолены с помощью выделения одиночных объектов. К таким объектам относятся изолированные (однофотонные) излучатели, образованные при участии протяженных дефектов. На момент начала диссертационного исследования доступные в литературе данные указывали на то, что подобные излучатели должны существовать, по крайней мере, для некоторых видов дефектов в кубических полупроводниках A_2B_6 . Кроме того, они должны обладать целым рядом

нестандартных особенностей (тонкая структура бесфононного перехода, его связь с решёткой, поляризация, и др.), отражающих свойства электронной подсистемы отдельного протяжённого дефекта, и обеспечивать прямой оптический доступ к ней. При наличии таких излучателей возможно применение арсенала оптических методов для изучения электронной подсистемы отдельного дефекта (или его фрагмента), которые позволяют преодолеть ограничения, накладываемые наличием макроскопического беспорядка.

Цель данной работы состояла в поиске условий для наблюдения и анализе основных свойств одиночных (квантовых) излучателей, формируемых протяжёнными дефектами в широкозонных полупроводниках A_2B_6 . Для достижения этой цели необходимо было решить три основные задачи:

- Для каких типов дефектов в соединениях A_2B_6 и при каких условиях возможно наблюдение изолированных (квантовых) излучателей;
- Каковы свойства данных излучателей и как они связаны со строением дефектов;
- Какую информацию о дефектах/структуре материала можно извлечь, анализируя ансамбли излучателей;

Также необходимо было исследовать, возможно ли прямое лазерное воздействие на отдельный дефект, не приводящее к нарушениям невозмущённой решётки.

Научная новизна работы состоит в следующем:

1. Разработан новый неразрушающий метод визуализации дефектной структуры на основе измерений низкотемпературной микрофотолюминесценции (МФЛ), позволяющий выделять отдельные люминесцентные центры, сформированные фрагментами ядер дислокаций в кубических полупроводниках A_2B_6 , и исследовать электронную подсистему этих центров.

2. При низких (5 К) температурах впервые продемонстрированы признаки фазового перехода «электронно-дырочная плазма – экситонные состояния» в неравновесной электронно-дырочной системе, связанной с ядрами частичных дислокаций в кристаллах A_2B_6 .

3. При низких (5 К) температурах в спектрах МФЛ полупроводниковых соединений A_2B_6 впервые зарегистрированы изолированные (квантовые) излучатели, связанные с протяжёнными дефектами. Они характеризуются узкой линией излучения, высокой степенью линейной поляризации и слабой связью с решеткой через фрелиховский механизм электрон-фононного взаимодействия.

4. Показано, что картирование сигнала низкотемпературной фотолюминесценции (ФЛ), разрешенной по поляризации, позволяет восстановить картину распространения частичных дислокаций в объемных материалах A_2B_6 и гетероструктурах на их основе. В частности, установлено, что в пленках CdTe/Si (1 0 3) ядра частичных дислокаций Шокли привязаны к выделенному направлению семейства $\langle 110 \rangle$, в то время как для пленок CdTe/GaAs

(1 0 3) отсутствует выделенное направление $\langle 110 \rangle$ в пространственной ориентации дислокаций Шокли.

5. Впервые продемонстрирована локальная перестройка структуры связей в дислокационных ядрах CdTe при использовании импульсного лазерного излучения с длиной волны 1053 нм с энергией, подобранной таким образом, чтобы не воздействовать на кристаллическую решетку CdTe.

6. При низких (5 К) температурах в спектрах МФЛ квантовых ям (КЯ) на основе ZnSe впервые зарегистрированы изолированные (квантовые) излучатели, связанные с излучением одиночных донорно-акцепторных пар (ДАП). Эти излучатели характеризуются сильной связью с решеткой и скачкообразными биениями бесфононной линии излучения с течением времени на масштабах до 10 мэВ.

7. Показано, что анализ излучателей, связанных с одиночными ДАП, позволяет реализовать квантовое зондирование отдельного акцептора (донора), при условии, что свойства донора (акцептора) в паре известны.

Практическая значимость работы заключается в разработке нового, бесконтактного метода, предназначенного для визуализации дефектной структуры и характеристики электронного спектра отдельных протяжённых дефектов в полупроводниковых соединениях A_2B_6 и гетероструктурах на их основе. Такую характеристику можно, в частности, использовать для отбора подложек на основе CdTe, которые используются для создания КРТ детекторов среднего ИК диапазона.

На защиту выносятся следующие **положения**:

1. Неразрушающий метод визуализации дефектной структуры на основе измерений низкотемпературной микрофотолюминесценции, позволяющий выделять отдельные люминесцентные центры, сформированные фрагментами ядер дислокаций в кубических полупроводниках.

2. При низких (5 К) температурах возникает фазовый переход «электронно-дырочная плазма - экситонные состояния» в неравновесной электронно-дырочной системе, связанной с ядрами частичных дислокаций в кристаллах A_2B_6 , признаки которого наблюдаются при помощи измерений микрофотолюминесценции.

3. Картирование сигнала низкотемпературной фотолюминесценции, разрешённой по поляризации, позволяет восстановить картину распространения частичных дислокаций в объёмных материалах A_2B_6 и гетероструктурах на их основе.

4. Лазерное воздействие позволяет локально перестраивать структуру дислокационных ядер кристаллов CdTe без разрушения невозмущённой кристаллической решётки образца.

5. В спектрах низкотемпературной микрофотолюминесценции гетероструктур на основе ZnSe присутствуют квантовые излучатели, для которых характерны сильная связь с решеткой и скачкообразные биения бесфононной линии излучения с течением времени.

Личный вклад автора является определяющим: все результаты получены либо лично автором, либо при его непосредственном участии. В частности, автором проведены обработка и анализ экспериментальных данных, полученных с помощью низкотемпературной МФЛ. При личном участии автора была собрана установка, позволяющая измерение спектров МФЛ с пространственным и поляризационным разрешением. Автор проводил измерения фотолюминесценции и МФЛ, а также оформлял результаты для статей и конференций.

Апробация работы проводилась на 5 российских конференциях:

1. XVIII Всероссийская молодежная конференция по физике полупроводников и наноструктур, полупроводниковой опто- и наноэлектронике 29.10.2016, СПбПУ, Санкт-Петербург
2. 61 Всероссийская научная конференция МФТИ 23.10.2018, ИСАН, Троицк
3. XIV Российская конференция по физике полупроводников 9-13.08.2019, Новосибирск
4. Школа молодых ученых «Быстропротекающие электровзрывные, электронные и электромагнитные процессы в импульсной электронике» 12-14.11.2019, ФИАН, Москва
5. XXV международный симпозиум «Нанопизика и наноэлектроника» 9-12.03.2021, ИФМ РАН, Нижний Новгород, онлайн-формат

Основные результаты диссертации **опубликованы** в 8 печатных работах в журналах, индексируемых в базах данных Web of Science:

1. Изолированные (квантовые) излучатели, сформированные с участием дефектов, в гетероструктуре ZnSe/ZnMgSSe/ Кривобок В. С., Николаев С. Н., Ченцов С. И., Онищенко Е. Е., Багаев В. С., Козловский В. И., Сорокин С. В., Седова И. В., Гронин С. В., Иванов С. В.// Письма в ЖЭТФ. – 2016. – Т. 104. – №. 2. – С. 108–113.

2. Кинетика низкотемпературной микрофотолюминесценции экситонно-примесных комплексов в монокристаллах CdZnTe/ Пручкина А. А., Ченцов С. И., Кривобок В. С., Николаев С. Н., Онищенко Е. Е., Багаев В. С., Скориков М. Л.// Краткие сообщения по физике. – 2018. – №. 5. – С. 3–10.

3. New Type of Quantum Emitters Related to Dislocations in Crystalline CdZnTe Revealed by Laser-Based Spectroscopy/ Pruchkina A. A., Krivobok V. S., Nikolaev S. N., Onishchenko E. E., Chentsov S. I., Chernopitssky M. A., Velikovskiy N. A., Anufrienko O. D., Skakov Yu. A.// Journal of Russian Laser Research. – 2018. – Vol. 39. – №. 3. – P. 280–285.

4. Two types of isolated (quantum) emitters related to dislocations in crystalline CdZnTe/ Krivobok V. S., Nikolaev S. N., Chentsov S. I., Onishchenko E. E., Pruchkina A. A., Bagaev V. S., Silina A. A., Smirnova N. A. // Journal of Luminescence. – 2018. – Vol. 200. – P. 240-247.

5. Probing of single acceptors in a wide ZnSe-based quantum well via optical spectroscopy/ Krivobok V. S., Nikolaev S. N., Onishchenko E. E., Pruchkina A. A., Chentsov S. I., Klokov A. Yu., Sorokin S. V., Sedova I. V. // Journal of Luminescence. – 2019. – Vol. 213. – P. 273-277.

6. Separation of Quantum Emitters Produced by Single Donor–Acceptor Pairs Under Laser Excitation/ Bagaev V. S., Krivobok V. S., Chentsov S. I., Onishchenko E. E., Pruchkina A. A., Nikolaev S. N., Chernopitssky M. A., Litvinov D. M. // Journal of Russian Laser Research. – 2019. – Vol. 40. – №. 3. – P. 274-279.

7. Optical probing of extended defects in CdTe virtual substrates via isolated emitters produced by weakly perturbed fragments of partial dislocations/ Krivobok V. S., Chentsov S. I., Nikolaev S. N., Chernopitssky M. A., Onishchenko E. E., Pruchkina A. A., Martovitskiy V. P., Bagaev V. S., Ikusov D. G., Marin D. V., Mikhailov N. N., and Yakushev M. V. // Applied Physics Letters. – 2019. – Vol. 115. – №. 23. – P. 232102.

8. Обнаружение фазовых переходов в электронно-дырочной системе, связанной с ядрами дислокаций, в теллуриде кадмия/ Кривобок В. С., Николаев С. Н., Багаев В. С., Онищенко Е. Е., Ченцов С. И., Чернопицкий М. А., Шарков А. И. // Краткие сообщения по физике. – 2020. – №. 4. – С. 38-44.

Объём и структура работы. Диссертация состоит из введения, пяти глав и заключения. Полный объём диссертации составляет 111 страниц с 45 рисунками и двумя таблицами. Список литературы включает 106 источников.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Основные механизмы излучательной рекомбинации в полупроводниках с прямым краем собственного поглощения

1.1.1 Излучательные переходы в прямозонных полупроводниковых кристаллах

В настоящее время одним из основных методов изучения электронных процессов в полупроводниках и полупроводниковых гетероструктурах, является анализ их оптических свойств. Для того, чтобы полупроводниковый кристалл излучил свет, надо возбудить его электронную систему. Если возбуждение происходит в результате поглощения света, то последующее излучение кристаллом света другого спектрального состава называется фотолюминесценцией (ФЛ).

Для того, чтобы иметь возможность описать поглощение полупроводником света и следующие за этим процессы, необходимо рассмотреть систему уровней кристалла, на которых могут находиться электроны. Для качественного описания электрических и оптических свойств непроводящего кристалла, в частности, процессов поглощения света и ФЛ, обычно достаточно ограничиться рассмотрением валентной зоны и зоны проводимости, разделенных запрещенной зоной шириной E_G . Существуют как теоретические, так и полуэмпирические методы расчета электронной зонной структуры, различающиеся используемыми приближениями, сложностью и областью применимости результатов. Если электрон из валентной зоны переведен каким-то образом в зону проводимости, то образовавшаяся в валентной зоне электронная вакансия (дырка) ведет себя как положительный заряд. При отсутствии вырождения зависимость кинетических энергий электрона E_k^e и дырки E_k^h от импульса p вблизи экстремума определяется известными зависимостями:

$$E_k^e = \frac{p^2}{2m_e} \quad (1)$$

$$E_k^h = \frac{p^2}{2m_h} \quad (2)$$

где m_e и m_h - эффективные массы электрона и дырки. В полупроводниках эти массы обычно меньше массы электрона в вакууме m_0 .

Упрощенная энергетическая схема полупроводникового кристалла вблизи края фундаментального поглощения приведена на рис. 1. На этой схеме переход электрона из заполненной валентной зоны в пустую зону проводимости при поглощении фотона кристаллом

изображается вертикальной линией, поскольку импульс фотона $p_{ph} = \frac{2\pi}{\lambda} \hbar$ очень мал по сравнению с протяженностью электронных зон по шкале p . Если экстремумы обеих зон расположены при одном значении p (обычно это $p = 0$), говорят о прямом крае фундаментального поглощения (принятый жаргон – «прямозонный» полупроводник). Далее в работе речь пойдет исключительно о полупроводниках с прямым краем фундаментального поглощения.

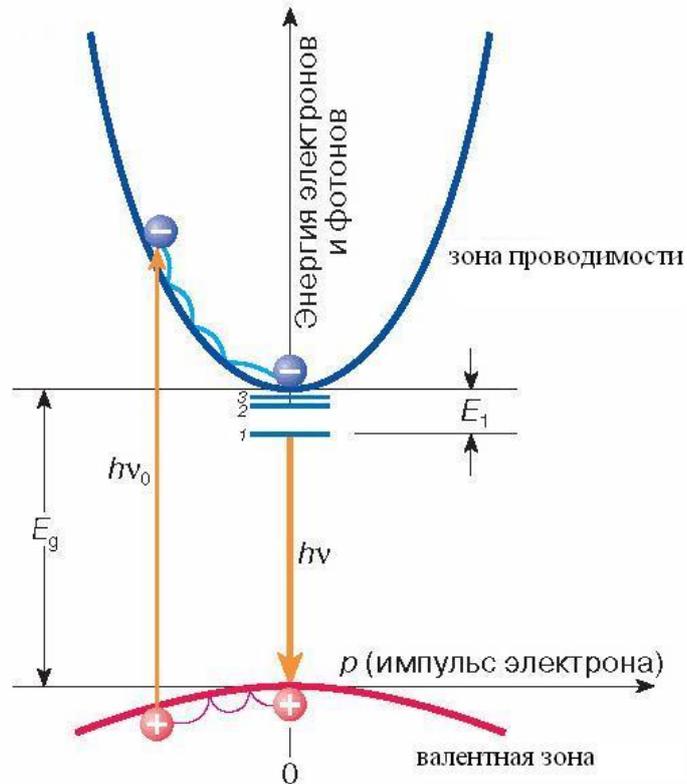


Рис. 1. Схема собственных механизмов излучательной рекомбинации в полупроводнике при его оптическом возбуждении.

После поглощения фотона с энергией $h\nu_0 > E_g$ в зоне проводимости появляется электрон с импульсом p_c , а в валентной зоне образуется дырка с импульсом p_v (фотогенерация свободных носителей заряда). В процессе поглощения света выполняются законы сохранения энергии и квазиимпульса, поэтому

$$p_v + p_h = p_{ph} \approx 0 \quad (3)$$

Минимальные энергии свободных носителей заряда соответствуют экстремумам зон, так что электрон, релаксируя на фононах, опускается на дно зоны проводимости, а дырка всплывает к потолку валентной зоны. В результате в полупроводнике с прямым краем фундаментального поглощения значения импульсов электрона и дырки близки к нулевым. Излишек энергии идет на усиление тепловых колебаний кристаллической решетки, т.е. на увеличение числа фононов.

Процесс, обратный фотогенерации – это рекомбинация, в результате которой электрон возвращается в валентную зону (тем самым исчезает и дырка), и кристалл оказывается в исходном состоянии. В рекомбинации конкурируют различные излучательные и безызлучательные механизмы. Если процесс содержит излучательную и безызлучательную составляющие, то часть энергии уйдет в тепло, но оставшаяся часть излучится в виде фотона. На этом основании Дж. Г. Стокс сформулировал закон, согласно которому ФЛ характеризуется большей длиной волны (меньшей энергией фотона) по сравнению с возбуждающим светом. Это правило не является безусловным и нарушается, например, когда к энергии возбуждающего фотона добавляется энергия тепловых колебаний кристаллической решетки, или когда энергии двух электронно-дырочных пар передается одному фотону [17]. В этих случаях говорят об антистоксовской ФЛ. Как правило, усиление тепловых колебаний кристаллической решетки увеличивает вероятность безызлучательной рекомбинации, поэтому ФЛ полупроводников при охлаждении становится более яркой.

Далее будут приведены основные механизмы излучательной рекомбинации в полупроводниках с прямым краем собственного поглощения при низких температурах.

1.1.2. Свободные экситоны

При низких температурах также можно было бы ожидать прямой рекомбинации электронов и дырок после их релаксации ко дну зоны проводимости и потолку валентной зоны, соответственно. Однако, при достаточно низких температурах перед тем, как реализуется такая рекомбинация, электроны и дырки успевают образовать экситоны. Экситоном называется электрически нейтральная квазичастица. Это – или мигрирующее в кристалле возбуждение атомов или молекул, не связанное с переносом массы или электрического заряда, или связанное состояние пары электрон – дырка в полупроводниках. Энергетические уровни этих возбуждений в полупроводнике принято показывать ниже дна зоны проводимости (рис.1).

Представление об экситоне впервые введено в 1931г. Я.И. Френкелем для объяснения поглощения света в некоторых кристаллах без генерации носителей заряда. Конкретизируя идею Френкеля, Г. Ванье и Н. Мотт предположили, что экситон в кристаллическом полупроводнике можно рассматривать как пару квазичастиц – электрон проводимости и дырку, которые связаны кулоновским взаимодействием. Экситоны Ванье-Мотта подобны атому водорода или позитронию. Последняя аналогия предпочтительнее, так как массы электрона и дырки, как правило, одного порядка. Экситон подобен позитронию ещё и тем, что он нестабилен, т. е. имеет конечное время жизни. Образующие его электрон и дырка могут рекомбинировать (аннигилировать), испустив фотон. Численные значения основных параметров экситонов: энергии связи E_{ex} и эффективного радиуса a_{ex} – на порядки отличаются от соответствующих

величин для атома водорода и позитрония, в основном из-за ослабления кулоновского взаимодействия в диэлектрической среде, а также из-за отличия эффективных масс носителей тока от массы свободного электрона. Известные формулы Бора для энергии связи и радиуса водородоподобного атома в среде с диэлектрической проницаемостью ϵ принимают вид:

$$E_{ex} = Ry^* = \frac{e^4 \mu}{2\epsilon^2 \hbar^2}; \quad a_{ex} = \frac{\epsilon \hbar^2}{\mu e^2} \quad (4)$$

где e и \hbar – заряд электрона и постоянная Планка, здесь

$$\mu = \frac{m_e m_h}{(m_e + m_h)} \quad (5)$$

– приведённая эффективная масса экситона, а m_e и m_h – эффективные массы электрона и дырки, соответственно. Для полупроводников характерны большие значения $\epsilon \sim 10$ и малые $\mu \sim 10^{-27} - 10^{-28}$ г. Поэтому типичные значения $E_{ex} \sim 10^{-1} - 10^{-3}$ эВ и $a_{ex} \sim 10^{-6} - 10^{-7}$ см большие по сравнению с межатомными расстояниями в кристалле.

Значения a_{ex} показывают, что экситоны в объемных полупроводниках, по существу, являются макроскопическими образованиями, охватывающими огромное число элементарных ячеек. Их параметры и свойства определяются поэтому только такими макроскопическими характеристиками, как ϵ и μ , и слабо зависят от деталей их микроскопического строения. Для простых параболических зон (см. рис. 1), с экстремумами при $k=0$ выражение для энергий основной ($n=1$) и возбуждённых ($n=2,3..$) ветвей экситона имеет следующий вид [18]:

$$E_n(k) = E_G - \frac{E_{ex}}{n^2} + \frac{k^2 \hbar^2}{2(m_e + m_h)} \quad (6)$$

E_G – ширина запрещённой зоны, k – волновой вектор, соответствующий движению экситона как целого. Первое слагаемое соответствует энергиям связи основного и возбуждённых состояний экситона. Второй член представляет собой кинетическую энергию экситона как целого.

В 2D системах с параболической дисперсией структура уровней в кулоновском потенциале меняется, что приводит к следующему выражению для дисперсии экситонов:

$$E_n(k) = E_G - \frac{\mu e^4}{2\epsilon \hbar^2} \frac{1}{(l + |m| + 1/2)^2} + \frac{k^2 \hbar^2}{2(m_e + m_h)} \quad (7)$$

где $l = 0, 1, 2, \dots, |m| \leq l$, m – азимутальное квантовое число.

Самое нижнее (основное) экситонное состояние соответствует $n = 1$, и именно в этом состоянии происходит обычно излучательная рекомбинация электрона и дырки в экситоне. Таким образом, в низкотемпературной ФЛ полупроводников должна наблюдаться линия

излучения свободных экситонов, смещенная относительно E_G на энергию связи электрона и дырки E_1 . Под низкой понимается температура, при которой средняя тепловая энергия в расчете на одну частицу (это величина порядка кВТ) меньше E_1 , то есть экситон в основном состоянии устойчив. Эти представления согласуются с экспериментальным спектром высокочистых кристаллов, см. спектр CdTe на рис. 2 в качестве примера.

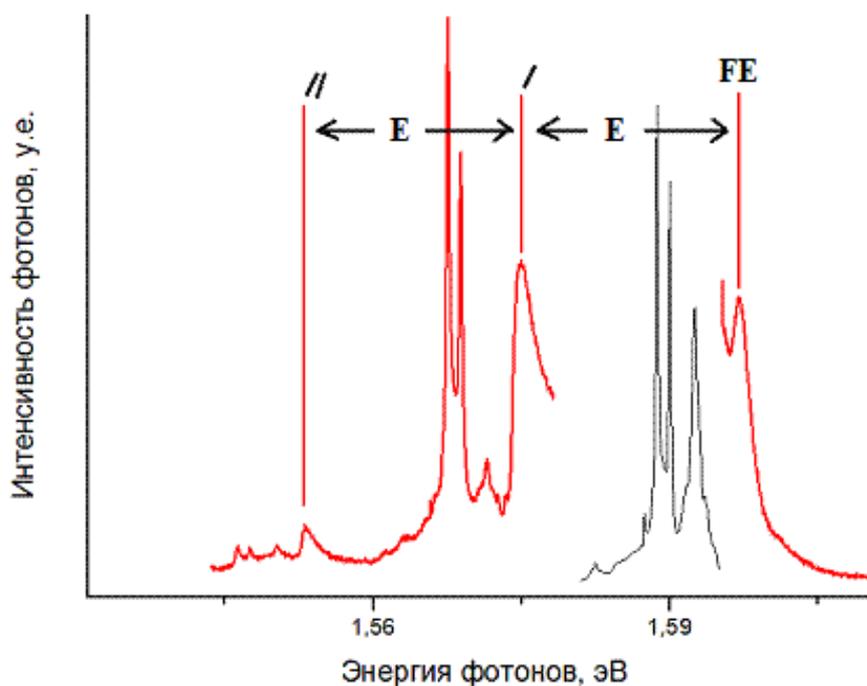


Рис. 2. Спектр НФЛ чистого CdTe, демонстрирующий характер экситонного излучения свободных экситонов (FE) с двумя фоновыми повторениями, где E – энергия LO фононов.

Кроме основной линии свободных экситонов с энергией фотонов $h\nu = E_G - E_1$, в низкотемпературной ФЛ кристаллов теллурида кадмия наблюдаются линии с энергиями, меньшими $E_G - E_1$ на энергию продольного оптического фонона E_{ph} . Эти линии, называемые фоновыми повторениями, соответствуют рекомбинации электрона и дырки в экситоне с рождением одного или двух фононов и превращением оставшейся энергии в фотон. Типичное время затухания люминесценции свободных экситонов в прямозонных полупроводниках составляет 10^{-9} с.

Если считать кристаллическую решетку идеальной, то в спектре низкотемпературной ФЛ ниже края фундаментального поглощения должны проявляться линии только свободных экситонов. Однако на практике мы имеем дело с реальными кристаллами, которые содержат вакансии, атомы в нерегулярных позициях, искажения атомных плоскостей (дислокации), инородные атомы – примеси и т.д., что приводит к появлению связанных экситонов, линии излучения которых расположены ниже дна экситонной зоны (см. черную часть спектра на рис.

2). Диапазон возможных концентраций примесей в полупроводниках огромен – от 10^{10} в сверхчистых материалах до 10^{19} атомов/см³ в сильно легированных полупроводниках (в 1 см³ кристалла содержится примерно 10^{22} - 10^{23} атомов основного вещества). Обычно при больших концентрациях дефектов наблюдается безызлучательный распад экситонов.

В сравнительно качественном и чистом кристалле экситоны Ванье-Мотта ведут себя подобно газу. При больших концентрациях становится существенным их взаимодействие и возможно образование экситонных молекул [19] и, в некоторых случаях, электронно-дырочной жидкости [20].

Кроме того, каждое экситонное состояние имеет определенную четность, которую могут возбуждать падающие фотоны. Другими словами, однофотонные состояния могут возбуждать только четные экситонные состояния (так называемые «яркие» экситоны), а двухфотонное возбуждение может возбуждать нечетные состояния («темные» экситоны). Эти двухфотонные состояния не появляются в линейном однофотонном поглощении, что позволяет использовать двухфотонное поглощение и последующее измерение ФЛ «ярких» состояний для определения тонкой структуры экситонных состояний [21].

При переходе от 3D к 2D материалам, электронное кулоновское экранирование резко уменьшается из-за квантового ограничения. Диэлектрическая проницаемость ϵ может упасть до $\epsilon \sim 1$ по сравнению с $\epsilon \gg 1$ в обычных объемных материалах [22]. Как правило, энергии связи сильно связанных экситонов могут достигать 30% ширины запрещенной зоны квазичастиц (КЧ) из-за огромного уменьшения диэлектрической проницаемости, и достигать значений $\sim 0,1$ – 1 эВ [23,24]. Большие энергии связи, которые приводят к сильному экситонному поглощению, могут не только способствовать существенному изменению оптического спектра как ниже, так и выше запрещенной зоны КЧ, но и обеспечивать стабильность экситонов при комнатной температуре.

Для большинства 2D-проводников и диэлектриков существует устойчивый закон линейного масштабирования между шириной запрещенной зоны квазичастиц (E_G) и энергией связи экситона (E_{ex}^b), а именно $E_{ex}^b \approx E_G/4$, независимо от их конфигурации решетки, характеристик связи и топологических свойств [23]. Стоит подчеркнуть, что данный результат подтверждается моделированием и экспериментами практически для всех видов популярных 2D однослойных полупроводников и диэлектриков [25], включая топологические изоляторы, дихалькогениды переходных металлов, нитриды, фосфор, соединения IV/III–V и производные графена.

Отдельный интерес представляют экситонные состояния в 1D системах, таких, например, как квантовые проволоки, нанотрубки и, по-видимому (в некоторых случаях) ядра дислокаций. Теоретические соображения показывают, что в одномерных полупроводниковых проволоках оптические переходы сосредоточены на нижнем экситоне, а межзонное поглощение очень слабое

или почти скрыто в спектрах линейного поглощения [26]. В случае углеродных нанотрубок это подтверждается экспериментально – экситоны обладают огромной энергией связи, составляющей несколько сотен мэВ [26], и вносят основной вклад в спектры ФЛ. При этом детали строения экситонов зависят от целого ряда факторов [26] (хиральность, диаметр, окружение и др.).

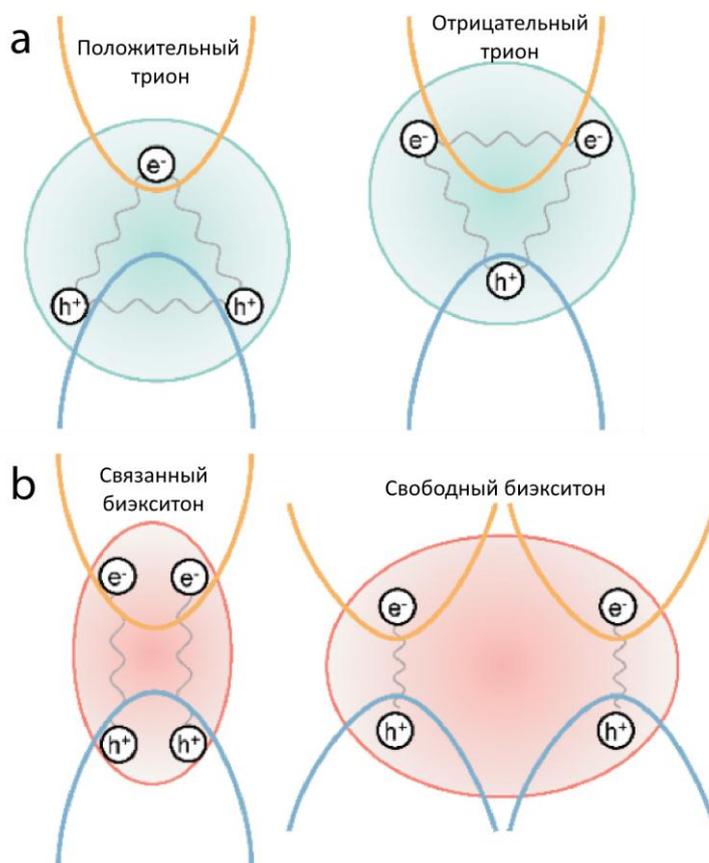


Рис. 3. Схематическое изображение трионов и биэкситонов [25].

В 2D-материалах и полупроводниковых КЯ экситон может захватывать дополнительный заряд и формировать заряженный экситон, известный как трион – локализованное возбуждение, состоящее из трех заряженных квазичастиц (рис. 3а). По сравнению с экситоном, обладающим нейтральным зарядом, трион может быть отрицательным или положительным в зависимости от его заряженного состояния: отрицательный трион (e-e-h) представляет собой комплекс из двух электронов и одной дырки, а положительный трион (e-h-h) представляет собой комплекс двух дырок и одного электрона. Трионы играют важную роль в манипулировании электронными спинами и степенями свободы долин. В полупроводниковых КЯ энергии связи трионов составляют несколько мэВ, в то время как в 2D материалах могут достигать ~100 мэВ [25]. В отличие от свободных экситонов, для линии излучения свободных трионов характерно низкочастотное размытие, связанное с энергией отдачи.

Биекситоны возникают в результате связывания двух свободных экситонов (рис. 3b). В отличие от трионов, биекситоны уверенно регистрируются в объемных полупроводниках, см. напр. [27]. Подобно экситонам, биекситоны и трионы могут связываться на дефектах. Это приводит к появлению в спектрах излучения новых линий, сдвинутых относительно дна биекситонной (трионной) зоны на соответствующую энергию связи [28, 29].

1.1.3. Уровни мелких примесных центров

Атомы примеси вносят изменения в периодическое поле кристалла и, следовательно, влияют на энергетические состояния электронов. В ряде случаев следствием этого является появление состояний в запрещенной зоне. При этом в зависимости от того, какая частица – электрон или дырка – может захватываться на такое состояние, говорят о донорной или акцепторной примеси.

Примеси замещения в полупроводниках A_2B_6 группы, имеющие валентность, меньшую валентности вытесняемых атомов, играют роль акцепторов, а примеси с более высокой валентностью являются донорами. Состояние замещающих примесей более устойчиво, если их вхождение в решетку не сопровождается образованием больших локальных зарядов. Например, примесные атомы элементов I группы (Cu, Ag, Au), замещающая Cd в кристаллической решетке полупроводника CdTe, проявляют акцепторные свойства. При этом, как правило, они образуют глубокие энергетические уровни. Атомы элементов III группы (Al, Ga, In), также замещающие катионы, ведут себя как доноры с малыми энергиями ионизации.

Если электрон и дырка находятся, соответственно, на доноре и акцепторе, то донор и акцептор нейтральны. Энергии E_D и E_A , требуемые для ионизации донора (отрыв электрона с переходом в зону проводимости) и акцептора (отрыв дырки с переходом в валентную зону), характеризуют глубину примесного уровня. Для описания мелких донорных и акцепторных уровней в полупроводниках в основном используется приближение эффективной массы. В рамках этого приближения энергия ионизации разных мелких примесей является одинаковой, поскольку она определяется только эффективными массами носителей заряда и диэлектрической проницаемостью матрицы кристалла. Однако результаты экспериментальных измерений показывают, что энергии ионизации даже мелких примесей зависят от их химической природы. В рамках приближения эффективной массы данную особенность легко учесть, введя короткодействующую поправку к потенциалу в центральной ячейке, так называемый химический сдвиг [30]. Ещё более сложная ситуация реализуется в случае собственных точечных дефектов (например, вакансий и междоузлий) и комплексов с их участием, для которых характерно появление глубоких уровней в запрещенной зоне.

Доноры, спектр которых соответствует заряженной частице с заданной эффективной массой, помещенной в кулоновский потенциал экранированный фиксированной диэлектрической проницаемостью, называют водородоподобными или мелкими донорами. Связанные состояния донорного электрона классифицируются в соответствии с главным квантовым числом N , угловым моментом L и спином. Энергии связанных состояний выражаются ридберговскими сериями:

$$E - E_c(0) = -R/N^2 \quad (8)$$

где $E_c(0)$ – дно зоны проводимости, а R – постоянная Ридберга для донорного электрона.

Она связана с постоянной Ридберга для атома водорода $\left(\frac{e^4 m_0}{2\hbar^2}\right)$ соотношением:

$$Ry^* = \frac{m^*}{m_0} \frac{1}{\varepsilon^2} \frac{e^4 m_0}{2\hbar^2} \frac{1}{(4\pi\varepsilon_0)^2} \quad (9)$$

где m_0 – масса свободного электрона. Протяжённость волновой функции связанного состояния электрона в реальном пространстве характеризуется боровским радиусом донора a^* .

Он связан с боровским радиусом атома водорода $\left(\frac{\hbar^2}{e^2 m_0}\right)$ соотношением:

$$a^* = \frac{\varepsilon m_0}{m^*} \frac{\hbar^2}{e^2 m_0} 4\pi\varepsilon_0 \quad (10)$$

Вычисление энергии связей акцепторов в полупроводниках с тетраэдрической координацией представляет собой трудности по двум причинам. Во-первых, валентные зоны вырождены в центре зоны Бриллюэна, а во-вторых, в результате вырождения они гофрированы. Начнём с предположения, что спин-орбитальное взаимодействие много больше, чем энергии связи акцепторов, так что нужно учитывать только зоны тяжёлых и лёгких дырок. Волновое уравнение для четырёх результирующих огибающих функций $\Phi_i(\vec{r})$ ($i = 1, \dots, 4$) можно записать в виде:

$$-\sum_j \sum_{\alpha\beta} D_{ij}^{\alpha\beta} \left(\frac{\partial}{\partial x_\alpha}\right) \left(\frac{\partial}{\partial x_\beta}\right) \Phi_j - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 \varepsilon r} \Phi_i = E \Phi_i \quad (11)$$

При отсутствии кулоновского потенциального члена решения волнового уравнения являются четырёхкратно вырожденными. Метод Кона и Шехтера заключается в разложении $\Phi_i(\vec{r})$ по радиальным волновым функциям и сферическим гармоникам, как в случае атома водорода. Недостатком этого метода является то, что его точность трудно повысить. Более точными результатами обладает метод Беальдеречи и Липари, где задача решается с помощью сферически симметризованного гамильтониана Латтиджера.

На рисунке 4 представлен расчётный спектр уровней для водородоподобного акцептора. Полученный результат несколько отличается для спектра уровней водородоподобного донора,

энергетические уровни которого практически совпадают с уровнями для водорода. Во-первых, снимается вырождение уровня $2p$ и он расщепляется на три подуровня: $2p_{3/2}$, $2p_{5/2}(\Gamma_8)$ и $2p_{5/2}(\Gamma_7)$. Кроме того, все уровни симметрии Γ_8 ($2p_{3/2}$, $2s$, $2p_{5/2}(\Gamma_8)$, $3s$, $4s$ и $5s$) являются вырожденными из-за расщепления уровня дырок на уровень тяжёлых и лёгких дырок вблизи потолка валентной зоны.

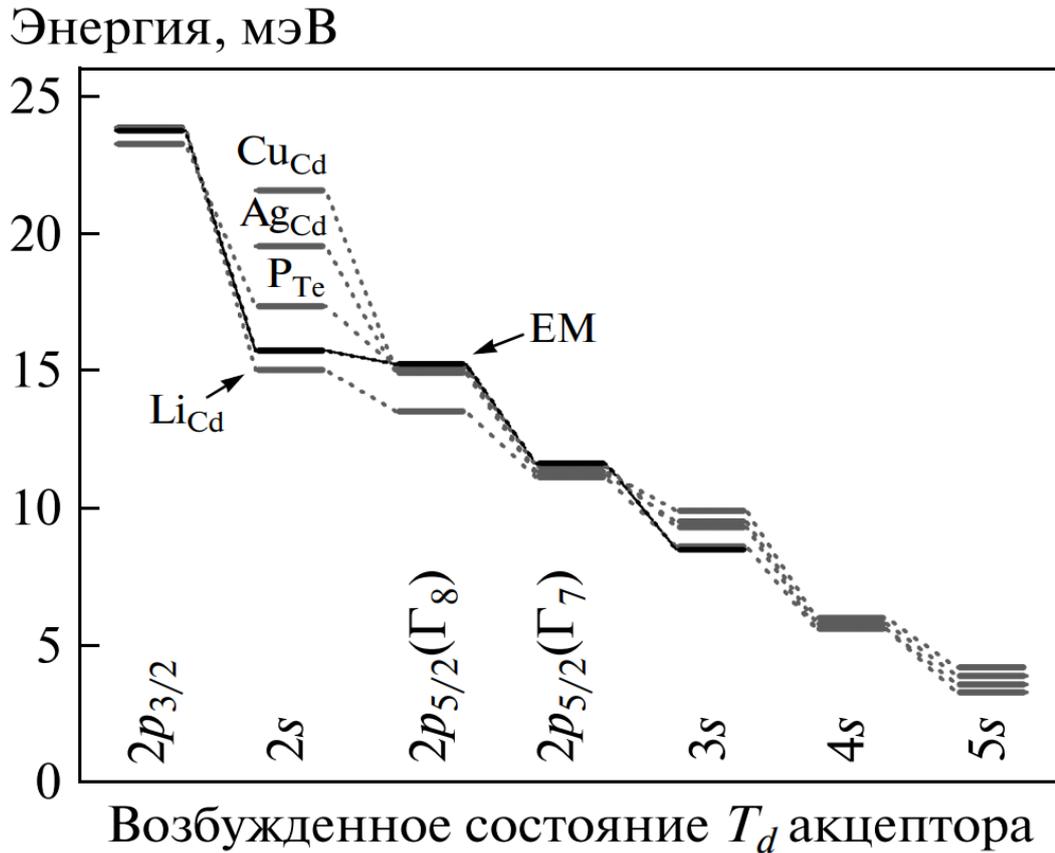


Рис. 4. Структура возбужденных состояний для различных акцепторов в CdTe, связанных с примесями замещения (серые линии). Энергии активации: Li_{Cd} 58.0 мэВ, P_{Te} 68.2 мэВ, Ag_{Cd} 107.5 мэВ, Cu_{Cd} 146 мэВ. Черные линии – расчет возбужденных состояний водородоподобного акцептора в приближении эффективной массы [31].

1.1.4. Примесные переходы

В спектрах люминесценции при наличии неравновесных носителей могут появляться линии, связанные с донорными или акцепторными состояниями. Схематически соответствующие оптические переходы приведены на рис. 5. Первые два типа этих переходов представляют собой рекомбинацию электрона из зоны проводимости (или дырки из валентной зоны) с дыркой, связанной на акцепторной примеси (электронем, связанным на доноре). Энергетическое положение максимума линии в случае рекомбинации свободного электрона и связанной дырки определяется следующим образом [32]:

$$\hbar\omega \approx E_G - E_A + \frac{kT}{2} \quad (12)$$

E_G – ширина запрещённой зоны, E_A – энергия связи дырки, k – постоянная Больцмана, T – температура электронного газа.

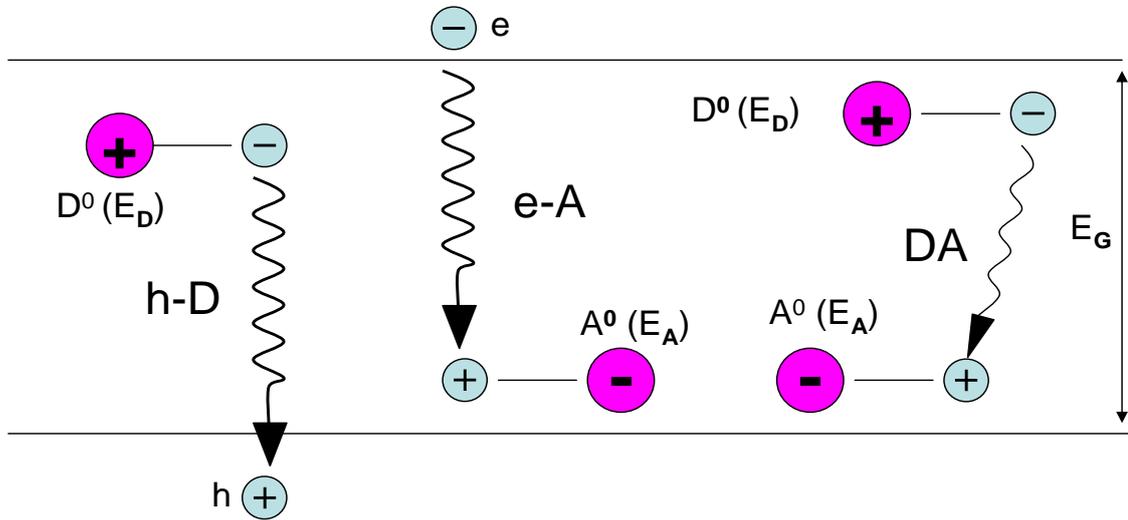


Рис. 5. Некоторые излучательные переходы, связанные с акцепторными и донорными примесями.

При наличии в полупроводнике как доноров, так и акцепторов возможно проявление межпримесного канала рекомбинации, при котором электрон, связанный на доноре, рекомбинирует с дыркой, связанной на акцепторе. В случае близко расположенных примесей могут проявляться острые линии. Однако, для достаточно разнесённых пар, расстояние между которыми превышает сумму боровских радиусов электрона и дырки, линии перекрываются, в результате чего в спектре излучения возникает относительно широкая полоса. Именно такая ситуация чаще всего проявляется в прямозонных полупроводниках. Энергия кванта излучения в случае достаточно удалённых ДАП определяется следующим выражением [32]:

$$\hbar\omega \approx E_G - E_A - E_D + \frac{e^2}{R\epsilon} \quad (13)$$

E_D , E_A – энергии ионизации донорной и акцепторной примесей, ϵ – диэлектрическая проницаемость, R – расстояние между примесями. Отметим, что вероятность излучательной рекомбинации является функцией расстояния между донором и акцептором. Поэтому форма линии излучения ДАП сильно зависит от распределения доноров и акцепторов, а также плотности мощности возбуждения.

1.1.5. Излучательные переходы с участием связанных экситонов (A^0X и D^0X)

Характерной чертой краевой люминесценции качественных кристаллов при низких температурах являются узкие интенсивные линии, расположенные вблизи экситонного резонанса. Эти линии соответствуют излучению экситонно-примесных комплексов (ЭПК), которые при слабой локализации экситона обладают гигантской силой осциллятора [33]. В подавляющем большинстве случаев излучение ЭПК определяется линиями A^0X и D^0X , соответствующими рекомбинации экситонов, захваченных на нейтральные акцепторы и доноры, соответственно. Энергия связи экситона с примесью определяется соотношением масс электрона и дырки. Связи типа экситон - нейтральный донор и экситон - нейтральный акцептор устойчивы всегда, но для первого энергия связи возрастает с уменьшением отношения m_e/m_h , а для второго уменьшается. В случае связи, образованной экситоном и ионизированными донором или акцептором, критерии устойчивости более жесткие и существование в конкретном полупроводнике обоих этих типов связей невозможно. Например, для CdTe, ZnSe и ZnTe экспериментально удается наблюдать линию излучения экситона, локализованного на заряженном доноре (D^+X). Излучение экситонов, локализованных на заряженных акцепторах, не наблюдается.

В спектрах низкотемпературной ФЛ переходы A^0X , D^0X , D^+X проявляются в виде узких линий, расположенных по энергии ниже линий свободных экситонов на значения энергий связи экситона E_0 с различными нейтральными и ионизированными примесями (рис. 6).

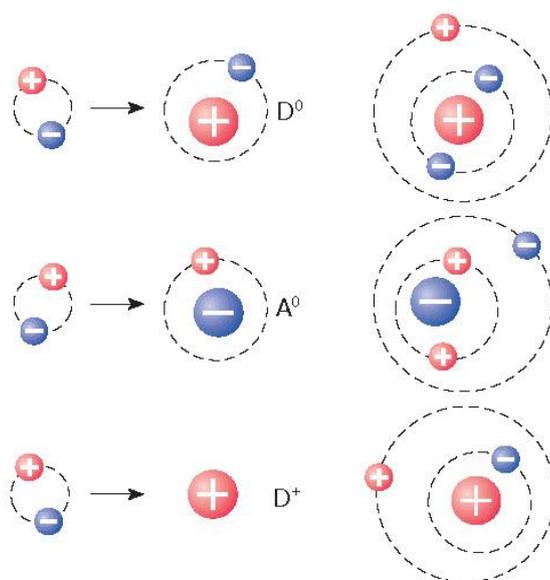


Рис. 6. Схема образования экситонов, связанных на нейтральных донорах (D^0), нейтральных акцепторах (A^0) и ионизированных донорах (D^+); большие кружки – электроны и дырки, штриховыми линиями условно показаны их орбиты.

Для диагностики сверхчистых полупроводников важным моментом является определение типа остаточных примесей. Так, при идентификации примесей с помощью спектров низкотемпературной ФЛ эксперимент и теория показывают, что E_D и E_A , а, следовательно, и E_0 индивидуальны для различных доноров и акцепторов в одном и том же полупроводнике. Таким образом, можно по положению узких линий A^0X и D^0X в спектре низкотемпературной ФЛ определить, на каких химических элементах связываются экситоны в исследуемом образце, а также оценить и концентрации примесей. Энергия связи экситона с донором (акцептором) составляет приблизительно десятую часть E_D (E_A), то есть E_0 является величиной порядка 0.01-0.001 эВ. Поэтому линии связанных экситонов в спектрах полупроводников расположены близко к линиям свободных экситонов (рис. 7). Энергия связи электрона и дырки в свободном экситоне E_1 также значительно превышает E_0 . Примесь по спектрам низкотемпературной ФЛ удастся регистрировать при очень низких концентрациях порядка 10^{10} - 10^{12} атомов/см³.

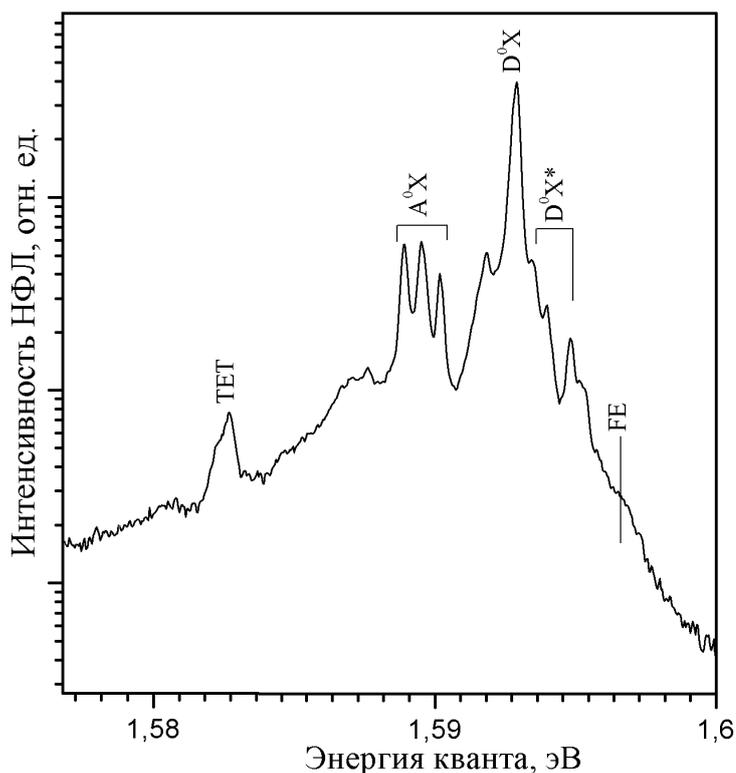


Рис. 7. Пример спектра низкотемпературной ФЛ кристалла CdTe при $T = 2$ К. FE – линия свободного экситона; D^0X и A^0X – линии экситонов, связанных на нейтральном доноре и нейтральном акцепторе; TET – линия двухэлектронного перехода.

Чем меньше энергия связи E_0 , тем меньшая температура требуется для разрушения (диссоциации) примесных комплексов, и этим определяется качественное изменение спектра низкотемпературной ФЛ при постепенном повышении температуры полупроводника. При очень низкой температуре в спектре видны узкие линии излучения, при нагревании кристалла они

исчезают и усиливаются линии свободных экситонов, при ещё большей температуре происходит диссоциация свободных экситонов.

1.1.6. Люминесценция протяжённых дефектов

Наряду с точечными дефектами, вклад в ФЛ могут давать и, так называемые, протяжённые дефекты. К таким дефектам относят нарушения кристаллической решетки, характерный размер которых по одному или двум направлениям гораздо больше, чем постоянная решётки. Обычно к протяжённым дефектам относят различные виды дислокаций (винтовые и краевые, дислокационные петли), а также дефекты упаковки, плоскости двойникования и границы зёрен. Как и в случае точечных дефектов, возникновение протяжённых дефектов нарушает пространственную трансляционную симметрию кристалла, а значит приводит к изменению зонной структуры и возникновению уровней в запрещённой зоне. Рекомбинация электронно-дырочных пар на состояниях, вызванных протяжёнными дефектами, например, дислокациями, чаще всего носит безызлучательный характер. Поясим данный вывод качественными рассуждениями.

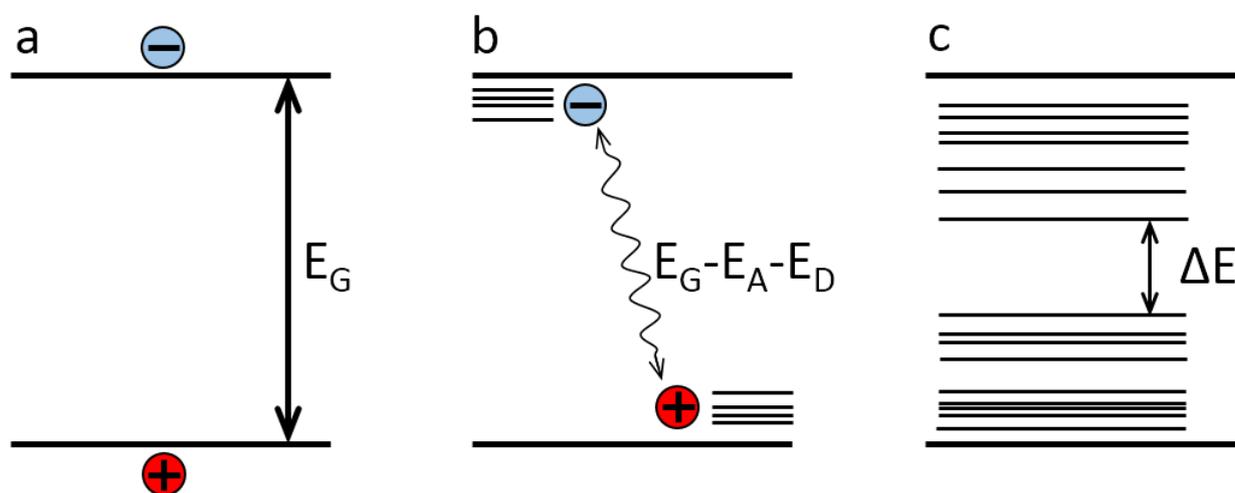


Рис. 8. Схема механизма экситонной рекомбинации в: (a) идеальном кристалле, (b) в кристалле с примесями, (c) в кристалле с дислокационными состояниями.

В случае идеального кристалла в отсутствии дефектных состояний реализуется ситуация, показанная на рис. 8а. В этом случае, электрон и дырка разнесены на энергетическое расстояние, примерно соответствующее ширине запрещённой зоне E_G (~ эВ в полупроводниках группы A_2B_6), которая во много раз превосходит энергию оптических фононов E_{LO} (десятки мэВ). В таком случае, для безызлучательной рекомбинации экситона и передачи его энергии на нагрев решетки понадобится $N \gg 1$ фононов. Так как электрон-фононное взаимодействие обычно трактуется в рамках теории возмущений, скорость безызлучательной рекомбинации в идеальном полупроводнике описывается квадратом матричного элемента, соответствующего N -му порядку

теории возмущений. Очевидно, что такой процесс крайне маловероятен. В случае кристалла с примесями (рис. 8b), связанная электронно-дырочная пара имеет энергию порядка $E_B \sim E_G - E_A - E_D$, где $E_{A,D}$ энергия связи акцепторов и доноров, соответственно. Так как энергия $E_{A,D}$ в полупроводниках группы A_2B_6 обычно на 1-2 порядка меньше ширины запрещенной зоны, $E_B \gg E_{LO}$, поэтому так же как и в случае электронно-дырочной пары в идеальном кристалле необходим многофононный процесс. Таким образом, безызлучательная рекомбинация остаётся маловероятной. При наличии в кристалле дислокаций или более сложных дефектов ситуация может качественно измениться, см. рис. 8с. В этом случае энергетические уровни могут заполнить запрещённую зону, оставляя щели ΔE , по порядку величины сопоставимые с энергиями оптических фононов. Таким образом, безызлучательная релаксация не требует одновременного испускания большого количества фононов и ее скорость резко возрастает. Как правило, в этом случае скорость безызлучательной рекомбинации на порядки превышает скорость излучательной рекомбинации определяемой электрон-излучательным взаимодействием. По этой причине в большинстве случаев протяженные дефекты являются центрами безызлучательной рекомбинации.

Тем не менее, согласно некоторым *ab-initio* расчетам и экспериментальным данным возможны ситуации, при которых ширина щели остается достаточно большой. Это реализуется, в частности, для границ зёрен [3] и некоторых частичных дислокаций [1]. В этом случае протяженный дефект может формировать достаточно интенсивные полосы люминесценции.

1.1.7. Разрешение одиночных дефектов в микрофотолюминесценции

Принципиальная разрешающая способность метода МФЛ определяется используемой апертурой и длиной волны возбуждающего и/или анализируемого излучения. Для исследуемых материалов с шириной запрещенной зоны $\sim 1.5-2.5$ эВ эта величина, согласно критерию Реллея, приблизительно соответствует 1 мкм.

Характерной особенностью бинарных полупроводников группы A_2B_6 является сравнительно большая, по сравнению, например, с высокочистым кремнием, концентрация фоновых примесей и собственных точечных дефектов. Как правило, даже в наиболее чистых образцах эта величина порядка 10^{15} см^{-3} .

При типичной концентрации фоновых примесей на уровне 10^{15} см^{-3} в объёме анализируемой области $\sim 1 \text{ мкм} \times 1 \text{ мкм} \times 1 \text{ мкм}$, вклад в спектр излучения одновременно дают $\sim 10^3$ дефектов, таких как примеси и собственные точечные дефекты. Таким образом, различить на фоне ансамбля одиночные излучатели, связанные с изолированными примесями (механизмы, соответствующие D^0X , A^0X , $e-A$, $h-D$ переходам), в рамках измерений МФЛ не представляется возможным.

Тем не менее, при заметном удалении дефектов друг от друга возможно выделение статистически редких образований, возникающих при взаимодействии дефектов. Примером таких образований может служить одиночная ДАП. Действительно, при концентрации примесей 10^{15} см^{-3} , среднее расстояние между ними $\sim 63 \text{ нм}$, а вероятность двум дефектам находится на расстоянии менее 10 нм составляет приблизительно 0.4% . Из этих оценок следует, что в объёме $1 \text{ мкм} \times 1 \text{ мкм} \times 1 \text{ мкм}$ в среднем содержится порядка четырёх ДАП с расстоянием между донором и акцептором менее 10 нм . Так как точное расстояние между примесями в этих ДАП разное, они формируют разные линии излучения (см. формулу 9 в разделе 1.1.3.), которые сравнительно легко разделить при спектральном разрешении порядка 0.1 мэВ . Таким образом, выделение одиночной ДАП возможно и принципиальное пространственное разрешение метода МФЛ вполне достаточно для анализа объектов такого типа.

Другим статистически редким типом дефектов являются дислокации. Даже в материалах с не очень высоким структурным совершенством, таких как, например, релаксированные эпитаксиальные пленки, концентрация дислокаций, определенная, по количеству ямок на картинах травления, составляет $\sim 10^6 \text{ см}^{-2}$. Это означает, что в среднем одна дислокация приходится на площадь поверхности размером $10 \times 10 \text{ мкм}$. Следовательно, данный тип объектов можно анализировать как одиночные в рамках достижимого в экспериментах по измерению МФЛ пространственного разрешения.

Из всех рассмотренных выше типов дефектов, именно исследование одиночных излучателей, связанных с протяжёнными дефектами, представляет наибольший фундаментальный интерес. Это связано с тем, что в отличие от большинства примесных центров и точечных дефектов, свойства протяжённых дефектов наименее изучены. Как следует из представленного далее обзора литературы, в настоящее время существуют методы, которые позволяют получить информацию о строении одиночных структурных дефектов. В то же время, в литературе отсутствует единая концепция об их электронных и оптических свойствах, а также пока не существует методов, которые позволяют получить информацию о электронном спектре одиночного объекта такого типа, в частности, отдельной дислокации. Это и определяло основную цель данной работы, которая состояла в регистрации и исследовании изолированных (квантовых) излучателей, сформированных дислокациями. Отдельное внимание в работе уделялось также излучателям, сформированным одиночными ДАП или их аналогами, расположенными вблизи протяженных дефектов.

При такой постановке задачи, одна из трудностей связана с тем, что, и дислокационное излучение, и излучение ДАП быстро гаснет при увеличении температуры до $20\text{-}50 \text{ К}$. Поэтому для их исследования необходимы измерения МФЛ при низких температурах. В рамках данной работы эта задача была успешно решена с помощью реализации измерений МФЛ при гелиевых

температурах. Отметим, что возможность измерений при гелиевых температурах, оказалось ключевой для наблюдения изолированных излучателей в кубических полупроводниках A_2B_6 .

Насколько нам известно, ранее не сообщалось о выделении изолированных (квантовых) излучателей, связанных с протяженными дефектами или ДАП. Это определяет новизну фундаментальной части исследований, проведенных в рамках данной работы.

1.2. Роль фононов в процессах излучательной рекомбинации

Как уже отмечалось выше, собственные колебания решётки приводят, в ряде случаев, к появлению в спектрах ФЛ дополнительных линий, положение которых смещено относительно основной линии того или иного оптического перехода на энергию одного или нескольких фононов. Наиболее ярко данный эффект проявляется для продольных оптических фононов (LO). Для бинарных соединений группы A_2B_6 это связано с возникновением макроскопических электрических полей, обусловленных этим типом квазичастиц (фрелиховское взаимодействие).

Несколько реже наблюдаются повторения, обусловленные поперечными оптическими (TO) фотонами. Из-за малой величины электрон-фононного взаимодействия с данным типом колебаний решётки (оно определяется, в основном, деформационным потенциалом) такие линии имеют достаточно малую интенсивность. В специфических случаях удаётся наблюдать также полосы, обусловленные излучательной рекомбинацией с участием акустических фононов, а также локальных фононных мод [34, 35].

1.2.1 Формула Хуанга-Рис

Следуя стандартной теории, основанной на принципе Франка-Кондона рассмотрим матричный элемент перехода для люминесцентного центра с основным состоянием i и возбужденным состоянием f :

$$\langle i|\vec{M}|f\rangle \rightarrow \langle \mu'|e\vec{x}|\mu''\rangle \int X_{\mu'n'}^*(X)X_{\mu''n''}(X)dX \quad (14)$$

В (1) μ символизирует волновые функции, соответствующие электронной подсистеме, X – волновые функции фононной подсистемы. Интенсивность излучения перехода из начального состояния i в конечное состояние f определяется золотым правилом Ферми:

$$I \sim \frac{2\pi}{\hbar} |\langle i|\vec{M}|f\rangle|^2 \delta(E_f - E_i) \quad (15)$$

Из (14) следует, что (15) будет определяться квадратом интеграла перекрытия для колебательных волновых функций.

Для качественного описания фононной подсистемы рассмотрим модель двух квантовых гармонических осцилляторов, отвечающих потенциалам $U(x) = \beta_1 x^2$ и $U(x) = \beta_2 (x - a)^2 + u$, соответственно. Параметры где $\beta_i = \frac{\omega_i^2 m}{2}$ очевидным образом связаны с собственными частотами (ω_i) и массой частицы (m). Волновая функция для n -го состояния осциллятора описывается известной формулой [36]:

$$\psi_n(x) = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{1/4} \frac{1}{\sqrt{2^n n!}} e^{-\frac{m\omega}{2\hbar}x^2} H_n\left(\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}x\right) \quad (16)$$

где

$$H_n(\xi) = (-1)^n e^{\xi^2} \frac{d^n e^{-\xi^2}}{d\xi^n} \quad (17)$$

полиномы Эрмита порядка n . В общем случае $\beta_1 = \frac{\omega_1^2 m}{2} \neq \beta_2 = \frac{\omega_2^2 m}{2}$ за счет изменения жесткости связей. Пусть $\gamma = \sqrt{\frac{\omega_2}{\omega_1}}$, $x_1 = \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega_1}}$ и $x_2 = \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega_2}}$, $x_2 = \frac{x_1}{\gamma}$, тогда:

$$X'_n(x) = \frac{1}{\sqrt{x_1\sqrt{\pi}}} \frac{1}{\sqrt{2^n n!}} e^{-\frac{x^2}{2x_1^2}} H_n\left(\frac{x}{x_1}\right) \quad (18)$$

$$X''_n(x) = \sqrt{\frac{\gamma}{x_1\sqrt{\pi}}} \frac{1}{\sqrt{2^n n!}} e^{-\frac{\gamma^2(x-a)^2}{2x_1^2}} H_n\left(\frac{\gamma(x-a)}{x_1}\right)$$

При низких температурах определяющую роль играет основной колебательный подуровень ($n=0$) электронного состояния из которого происходит переход:

$$\begin{aligned} \int X_{\mu'n'}^*(X) X_{\mu''n''}(X) dX &= \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} \psi'_n(x) \psi''_0(x) dx = \frac{\sqrt{\gamma}}{x_1\sqrt{\pi}} \frac{1}{\sqrt{2^n n!}} \int_{-\infty}^{\infty} H_n\left(\frac{x}{x_1}\right) e^{-\frac{\gamma^2(x-a)^2+x^2}{2x_1^2}} dx \end{aligned} \quad (19)$$

Чтобы вычислить интеграл преобразуем выражение в числителе подынтегральной экспоненциальной функции:

$$-\gamma^2(x-a)^2 - x^2 = -(\gamma^2 + 1) \left(x - \frac{a\gamma^2}{(\gamma^2 + 1)}\right)^2 - \frac{a^2\gamma^2}{\gamma^2 + 1} \quad (20)$$

И сделаем замену $k = \sqrt{\frac{\gamma^2+1}{2x_1^2}}$ и $b = \frac{a\gamma^2}{x_1\sqrt{2(\gamma^2+1)}}$. Тогда формула (6) примет вид:

$$\begin{aligned} \frac{\sqrt{\gamma}}{x_1\sqrt{\pi}} \frac{1}{\sqrt{2^n n!}} e^{-\frac{b^2}{\gamma^2}} \int_{-\infty}^{\infty} H_n\left(\frac{x}{x_1}\right) e^{-(kx-b)^2} dx = \\ = \frac{\sqrt{\gamma}}{kx_1\sqrt{\pi}} \frac{1}{\sqrt{2^n n!}} e^{-\frac{b^2}{\gamma^2}} \int_{-\infty}^{\infty} H_n\left(\frac{y+b}{kx_1}\right) e^{-y^2} dy \end{aligned} \quad (21)$$

При сохранении жесткости связей $\beta_1 = \beta_2$. В этом случае зависимость квадрата интеграла перекрытия от величины смещения a и номера фононного повторения n описывается известной зависимостью Хуанга-Рис [37]:

$$\frac{e^{-S} S^n}{n!} \quad (22)$$

где S – отношение интенсивностей первого фононного повторения и бесфононной линии. В модели Хуанга-Рис параметр S определяется сдвигом потенциалов друг относительно друга

$$S = \frac{a^2}{2x_0^2} = \frac{a^2 m \omega}{2\hbar} \quad (23)$$

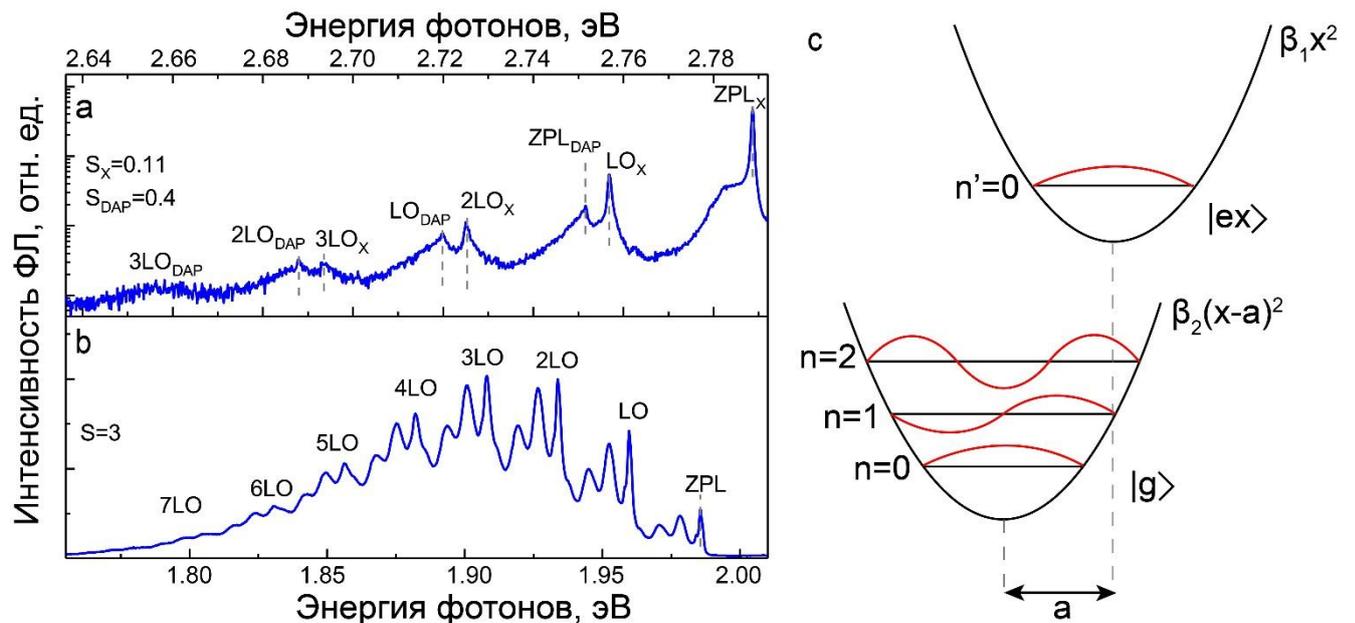


Рис. 9. a,b) Примеры типичных спектров низкотемпературной (5 K) ФЛ для центров с различными значениями фактора Хуанга-Рис (S): $S \sim 0.11$ (ЭПК в ZnSe, X), $S \sim 0.4$ (ДАП ZnSe, DAP), $S \sim 3$ (примесь кислорода O_{Te} в ZnTe, b). c). Схема основного и возбуждённого состояния в модели Франка-Кондона. $|g\rangle$ и $|ex\rangle$ символизируют основное и возбуждённое состояние электронной подсистемы, соответственно.

Строгий вывод выражения (22) в случае фрелиховского механизма электрон-фононного взаимодействия можно найти в работах [38-41]. В целом, применимость (22) для люминесцентных центров, имеющих разную природу, определяется тем, что данное выражение

является общим следствием принципа Франка-Кондона, применённого к системе, в которой равновесная атомная конфигурация зависит от электронного состояния, см. схематическую конфигурационную диаграмму на рис. 9б. Характерными примерами, подтверждающими справедливость (22) в случае фрелиховского механизма электрон-фононного взаимодействия, являются, различные механизмы излучательной рекомбинации, формируемые точечными дефектами при низких температурах – связанные экситоны, ДАП, изоэлектронные центры, см. рис. 9а.

1.2.2. Модель электронных состояний с низким фактором Хуанга-Рис

Рассмотрим протяженный дефект такой как, например, как небольшая дислокационная петля [42]. Задача состоит в том, чтобы оценить влияние размера протяженного дефекта, которое дальше будет измеряться в количестве нарушенных ячеек, на среднюю величину упругой энергии, высвобождаемой в виде фононов при излучательной рекомбинации.

Предположим, что дефект содержит N , в первом приближении, эквивалентных ячеек. Локальный потенциал ячеек может отличаться за счет влияния окружения, но данные отличия имеют второй порядок малости. В этом случае плотность вероятности для основного состояния системы распределена, приблизительно, равномерно по всем нарушенным ячейкам. Доля плотности вероятности на одну элементарную ячейку пропорциональна, очевидно, $1/N$.

Это означает, что изменение локальное (малое) смещение связи вблизи дефекта за счет наличия дополнительного заряда так же составляет $1/N$.

Энергия пластической релаксации, вызванной изменением зарядовых состояний (рекомбинацией) изменяется как квадрат смещения, т.е. пропорционально $1/N^2$.

Суммируя по N элементарным ячейкам, получаем, что полная энергия, высвобождаемая при переходе, пропорциональна $1/N$.

Так как для распределения Пуассона $p(k) \sim S^n \cdot e^{-n}/n!$, среднее количество испущенных фононов пропорционально фактору Хуанга-Рис. Это означает, что значение фактора Хуанга-Рис пропорционально $1/N$.

Наиболее простым и часто встречающимся типом протяженных дефектов в кубических полупроводниках A_2B_6 (речь идет о качественных объемных кристаллах) являются небольшие дислокационные петли, со средним диаметром около 50 \AA . По-видимому, именно этот тип объектов, с распределенным локализирующим потенциалом ответствен за распространенную систему, так называемых, Y линий. Так как типичное уменьшение фактора Хуанга-Рис для данной системы по сравнению с точечным дефектом (имеющим близкую энергию основного состояния) составляет приблизительно 1-2 порядка, можно предположить, что вклад в излучение

дает не вся петля, а какой-либо ее фрагмент размером порядка 10-100 нарушенных ячеек. Локализация вдоль дислокации может возникать за счет изгибов, ступенек, точек диссоциации, преципитатов или других форм случайных нерегулярностей. Эти нерегулярности в сочетании с изменениями в окружении дислокационных петель служат, по-видимому, источником заметного неоднородного уширения Υ -линий.

1.2.3. Отклонения от формулы Хуанга-Рис

Таблица 1. Результаты вычисления интеграла перекрытия для первых семи n .

n	Значение
0	$\frac{\sqrt{\gamma}}{kx_1} e^{-\frac{b^2}{\gamma^2}} = I_0$
1	$\frac{\sqrt{\gamma}}{kx_1} \frac{1}{\sqrt{2}} e^{-\frac{b^2}{\gamma^2}} \frac{2b}{kx_1} = I_1 = \sqrt{S} \cdot I_0$
2	$\frac{\sqrt{\gamma}}{kx_1} \frac{1}{\sqrt{2}} e^{-\frac{b^2}{\gamma^2}} \frac{(1 + 2b^2 - k^2x_1^2)}{k^2x_1^2} = I_2 = I_0 \frac{S + (1 - \gamma^2)/(1 + \gamma^2)}{\sqrt{2}}$
3	$\frac{\sqrt{\gamma}}{kx_1} \frac{1}{\sqrt{3}} e^{-\frac{b^2}{\gamma^2}} \frac{b(3 + 2b^2 - 3k^2x_1^2)}{k^3x_1^3}$
4	$\frac{\sqrt{\gamma}}{kx_1} \frac{1}{2\sqrt{6}} e^{-\frac{b^2}{\gamma^2}} \frac{(4b^4 - 12b^2(-1 + k^2x_1^2) + 3(-1 + k^2x_1^2)^2)}{k^4x_1^4}$
5	$\frac{\sqrt{\gamma}}{kx_1} \frac{1}{2\sqrt{15}} e^{-\frac{b^2}{\gamma^2}} \frac{b(4b^4 - 20b^2(-1 + k^2x_1^2) + 15(-1 + k^2x_1^2)^2)}{k^5x_1^5}$
6	$\frac{\sqrt{\gamma}}{kx_1} \frac{1}{12\sqrt{5}} e^{-\frac{b^2}{\gamma^2}} \frac{(8b^6 - 60b^4(-1 + k^2x_1^2) + 90(-1 + k^2x_1^2)^2 - 15(-1 + k^2x_1^2)^3)}{k^6x_1^6}$

В рамках рассмотренной выше иллюстративной модели интересна ситуация при которой меняется кривизна адиабатического потенциала в основном и возбужденном состоянии: $\beta_1 \neq \beta_2$. Нетрудно видеть, что в этом случае интенсивность фоновых повторений больше не описывается зависимостью Хуанга-Рис. Результаты вычисления интегралов (21) для первых семи значений n приведены в таблице 1. В гармоническом приближении отклонения от (22) позволяют оценить соотношение между кривизной адиабатического потенциала в основном и возбужденном

состояниях и, таким образом, оценить изменение жесткости химических связей. Очевидно, что для применения изложенных выше качественных соображений к реальным люминесцентным центрам необходимо выделить нескольких фононных повторений с участием определенного типа фононов. Такая ситуация может иметь место для фрёлиховского взаимодействия в полярных кристаллах или в случае, если электронная подсистема взаимодействует с выраженной локализованной фононной модой.

Исходя из доступных *ab-initio* расчетов следует, что в CdTe реконструкция связей в ядре частичной дислокации зависит от состояния электронной подсистемы [1] (для ZnSe аналогичные расчеты, насколько нам известно, отсутствуют). Поскольку состояние электронной подсистемы меняется в процессе перехода, можно предположить, что переход в дислокационном ядре сопровождается частичной перестройкой оборванных связей и, следовательно, напряжений в ближайшей окрестности дислокации. В этом случае, адиабатические потенциалы должны иметь разную кривизну, а интенсивность LO-фононных повторений – демонстрировать качественное отклонение от формулы Хуанга-Рис.

Отличия можно продемонстрировать количественно, используя рассмотренную выше иллюстративную модель. За счет ее простоты несложно получить относительные интенсивности бесфононного перехода и фононных LO повторений в случае если $\beta_1 \neq \beta_2$. Интенсивности по прежнему будут определяться скалярными произведениями волновых функций двух гармонических осцилляторов, которые теперь зависят не только от параметра a , но и от соотношения кривизны потенциалов $\gamma^2 = \sqrt{\beta_1/\beta_2}$. Из расчетов, следует, что если соотношение между интенсивностью первого фононного повторения и бесфононной линией $I_1/I_0 = S$ то соотношение интенсивностей между вторым и первым фононным повторением описывается выражением

$$\frac{I_2}{I_1} = \left(\frac{S}{\sqrt{2}} + \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot \frac{1-\gamma^2}{1+\gamma^2} \right)^2 / S = \frac{S}{2} + \frac{1-\gamma^2}{1+\gamma^2} + \frac{1}{2S} \left(\frac{1-\gamma^2}{1+\gamma^2} \right)^2 \quad (24)$$

Из (24) следует, что в системах с малым S , к которым за счет протяженного характера излучающих состояний относятся дислокации [42], при $\gamma^2 \neq 1$ $\frac{I_2}{I_1}$ существенно отличается от значения, предсказываемого выражением (22). Кроме того, в пределе $S \ll \left| \frac{1-\gamma^2}{1+\gamma^2} \right|$

$$\frac{I_2}{I_0} \rightarrow \frac{1}{2} \left(\frac{1-\gamma^2}{1+\gamma^2} \right)^2 \quad (25)$$

Т.е., интенсивность второго фононного повторения оказывается вовсе не зависящей от S . В свою очередь, для соотношения интенсивностей третьего и второго фононного повторений можно получить следующее выражение:

$$\frac{I_3}{I_2} = \frac{S}{3} \left(S + 3 \frac{1 - \gamma^2}{1 + \gamma^2} \right)^2 / \left(S + \frac{1 - \gamma^2}{1 + \gamma^2} \right)^2 \quad (26)$$

В знаменателе (26) параметр S фигурирует с отличной от нуля добавкой. Поэтому в пределе малых S соотношение $I_3/I_2 \rightarrow 3S$.

Приведенные выше качественные рассуждения демонстрируют, что в системах с малым значением S действительно возможно аномальное возрастание относительной интенсивности 2LO фоннных повторений (по отношению к интенсивностям 1LO и 3LO) при наличии даже сравнительно небольшого дефекта частоты. В свою очередь, основной причиной заметного изменения кривизны адиабатических потенциалов, приводящих к дефекту частоты, может быть перестройка оборванных связей в ядрах частичных дислокаций [1].

1.3. Структурные дефекты, связанные с дислокациями, в кубических полупроводниках

1.3.1. Общие сведения

Дислокация — линейный дефект или нарушение кристаллической решётки твёрдого тела. Выделяют два основных типа дислокаций: краевые и винтовые. Дислокации смешанного типа являются комбинацией указанных двух типов. Образование краевой дислокации можно представить как результат удаления одной полуплоскости из кристаллической решётки в середине кристалла. В этом случае окружающие дефект плоскости изгибаются, но величина изгиба монотонно убывает по мере удаления от дефекта. Линия, отделяющая дефектную область кристалла от бездефектной, называется линией дислокации.

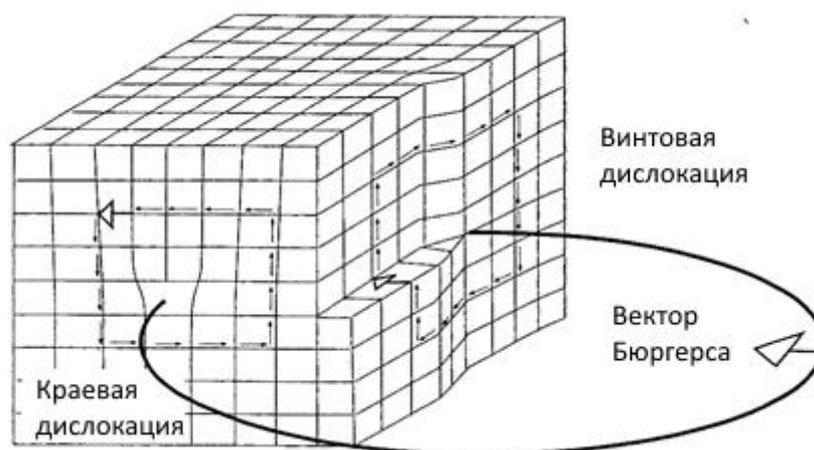


Рис.10. Схема дислокаций для простой кубической решётки.

Для классификации дислокаций используется, так называемый, вектор Бюргерса. Этот вектор получается, если в реальном кристалле обойти контур, который был бы замкнутым в кристалле свободном от дефектов, заключив дислокацию «внутри» контура, см. пример на рис. 10 для простой кубической решетки. Из рис. 10 видно, что наличие дислокации приводит к тому, что контур становится незамкнутым. Вектор b , который нужен для замыкания контура, называется вектором Бюргерса. Можно показать, что величина и направление вектора не зависят от размеров контура Бюргерса и выбора точки начала контура, а полностью определяются видом дислокации. Скачок вектора Бюргерса в некоторой точке кристалла означает, что дислокация ветвится. Если точек ветвления нет, то вектор Бюргерса остаётся неизменным вдоль всей длины дислокации. Строение дислокаций почти не отличается для целого ряда кубических полупроводниках группы A_2B_6 , поэтому их подробное рассмотрение удобно ограничить каким-либо одним из материалов этой группы. Далее это рассмотрение будет проведено на примере $CdTe$, так как именно в этом материале группы A_2B_6 структурные свойства протяженных дефектов изучены наиболее полно.

Другим распространенным типом протяженного дефекта является плоскость двойникования. Двойниковыми кристаллами принято называть закономерное непараллельное срастание кристаллических индивидов одного минерала, связанных друг с другом осью или плоскостью симметрии, которых нет в одиночных кристаллах. Благодаря этому двойники, как правило, имеют повышенную кристаллографическую симметрию.

Двойникование обычно происходит на ранних стадиях кристаллизации, при срастании двух или более кристаллических индивидов. При этом их закономерная ориентировка относительно главных кристаллографических направлений (плоскостей решётки) обычно сохраняется. Два индивида, составляющие двойник, могут быть мысленно получены один из другого путём отражения в плоскости (двойниковая плоскость) или при повороте на 180° вокруг оси (двойниковая ось). Для большинства двойников характерны входящие углы. Среди двойниковых срастаний можно выделить три типа двойников — двойники срастания, прорастания и полисинтетические двойники [43].

$CdTe$ имеет структуру цинковой обманки, состоящую из пересекающихся гранецетрированных кубических (ГЦК) подрешёток из Cd и Te , смещение между которыми составляет четверть диагонали куба ($a/4 \langle 1\ 1\ 1 \rangle$) [44-46]. В проекции $[1\ 1\ 0]$, если представить атомы Cd и Te в виде прописных и строчных букв, соответственно, будет видна плотно упакованная кристаллическая решётка с порядком упаковки $aAbBcCaAbBcC$ вдоль направления $[1\ -1\ -1]$ для кристалла $CdTe$ свободного от дефектов. Если убрать одну плоскость упаковки из идеального кристалла, образуется дефект упаковки «вычитания» (intrinsic stacking fault), если добавить плоскость – дефект упаковки «внедрения» (extrinsic stacking fault). Очень часто дефекты

упаковки и границы двойникового пересечения зёрна, не образуя никаких дислокаций, однако, когда дефект упаковки заканчивается в идеальном кристалле, происходит формирование частичных дислокаций. Точно такая же ситуация реализуется и в родственных CdTe кубических полупроводниках группы A_2B_6 , таких, например, как ZnSe, ZnTe.

В ГЦК структуре вектор Бюргерса полных дислокаций совпадает с вектором кристаллической решётки между двумя ближайшими атомными положениями и равен $a/2\langle 110 \rangle$, где a – постоянная решетки. В тоже время, когда дефект упаковки заканчивается внутри кристалла, величина смещения атомов, соответствующая этому обрыву меньше, чем единичный вектор кристаллической решётки. Компенсация такого смещения возможна за счет образования частичной дислокации [45-47]. Далее речь пойдёт о структуре различных дислокаций, таких как частичные дислокации Шокли и Франка, полные пары частичных дислокаций, диссоциировавшие 60° дислокации с различной конфигурацией, а также о структуре ступеней на границах двойникового пересечения.

Последние годы наиболее структурированные данные о строении дислокаций были получены с помощью электронной микроскопии с подавлением аберраций, см. напр. [48]. В данном разделе будут приведены последние результаты, полученные в этой области с помощью сканирующей просвечивающей электронной микроскопии (СПЭМ) и спектроскопии энергетических потерь электронов (СЭПЭ). В одной из последних обзорных работ, результаты которой будут, в основном, описаны далее, СПЭМ изображения с атомарным разрешением были получены с помощью микроскопов NionUltra STEM 100 и NionUltra STEM 200, дополненных СЭПЭ спектрометром Gatan Enfina. Для СПЭМ кольцевого тёмного поля при больших углах с Z-контрастом использовались внутренние углы детектирования $\sim 63^\circ$ и $\sim 86^\circ$, установленные на микроскопах NionUltra STEM 200 и 100, соответственно. Суть метода Z-контраста заключается в том, что при больших углах (200-700 мрад) рассеяния, интенсивность рассеяния электронов зависит от зарядов ядер атомов в образце (примерно как $Z^{1.7}$). Метод СПЭМ кольцевого тёмного поля при больших углах заключается в том, что кольцевые тёмнопольные детекторы собирают электроны из кольца вокруг пучка, собирая гораздо больше электронов, чем в случае обычного тёмнопольного метода.

1.3.2. Частичные дислокации Шокли и Франка

Обычно существует два типа частичных дислокаций в ГЦК кристаллах: частичные дислокации Шокли, обусловленные сдвигом, и частичные дислокации Франка, которые включают в себя плоскости внедрённых атомов и вакансий. Частичные дислокации Франка также называются фиксированными, так как они не перемещаются.

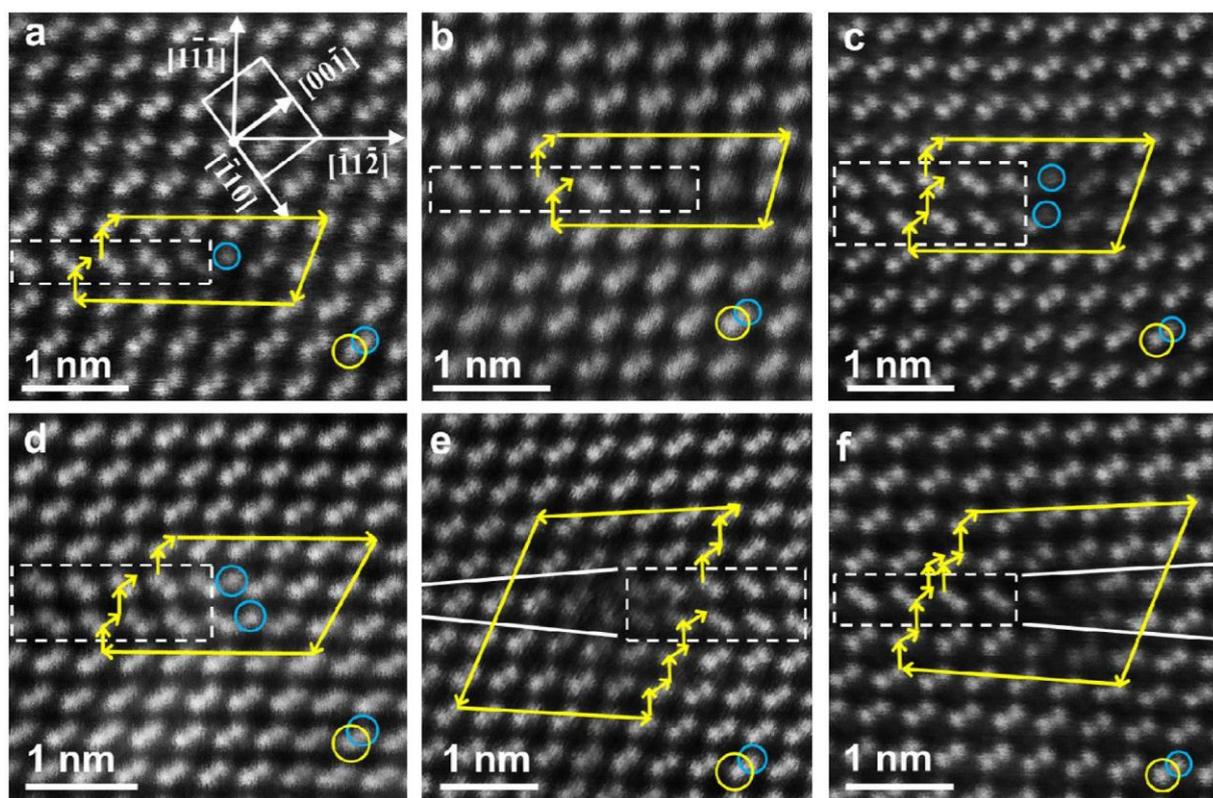


Рис. 11. Конфигурации различных частичных дислокаций: (а) однослойная 30° частичная дислокация Шокли, (б) 90° частичная дислокация Шокли, когда дефект упаковки заканчивается в кристалле. (с) Двухслойная 30° частичная дислокация Шоттки, (д) 90° двухслойная частичная дислокация Шокли, когда дефект упаковки заканчивается в кристалле. (е)-(ф) Положительная и отрицательная частичные фиксированные дислокации Франка, соответственно. Направление $[1\ 1\ 0]$ ориентировано перпендикулярно плоскости рисунка. Белые линии показывают плоскости внедрённых дефектов и вакансий для каждого дефекта упаковки. Белые штрихованные прямоугольники показывают область дефекта упаковки [48].

Изображения СПЭМ с Z-контрастом на рис. 11а,б и рис. 11с,д демонстрируют структуру связанных с частичными дислокациями Шокли дефектов упаковки «внедрения» и «вычитания», соответственно. На каждом из рисунков элементарная ячейка невозмущенной решетки имеет вид характерной гантели, верхний элемент которой соответствует Cd, нижний – Te. Ориентацию решетки относительно выбранной системы координат иллюстрируют белые стрелки на рис. 11а.

Ядром дислокации на рис. 11а вместо «гантели» Cd-Te является одноатомная колонна (синяя окружность). С помощью измерения полярности СПЭМ изображений было определено, что это атомы Cd. Идентичная структура ядра дислокации только с атомами Te также наблюдались экспериментально [2]. Как и для полной дислокации, вектор Бюргерса такой дислокации определяется измерением незамкнутости контура Бюргерса [49]. Для частичной дислокации контур Бюргерса удобно начать на одной стороне дефекта упаковки и затем обвести его вокруг ядра дислокации. Как видно из рисунка 11а, контур Бюргерса не заканчивается в узле

кристаллической решётки, так как вектор Бюргера частичной дислокации меньше, чем единичный вектор кристаллической решётки. Если наблюдатель смотрит вдоль направления $[1\ 1\ 0]$, видна лишь проекция Бюргера на плоскость $(1\ 1\ 0)$, которая соответствует вектору $a/12[-1\ 1\ -2]$. Сам вектор Бюргера в кристаллах типа цинковой обманки равен $a/6\langle 1\ 2\ 1\rangle$. Таким образом, угол между направлением распространения дислокации и вектором Бюргера должен быть 30° . Очевидно, что для конфигурации на рис. 11а, соответствующей дефекту упаковки в плоскости $(1\ -1\ -1)$, возможны два значения вектора Бюргера: $\mathbf{b} = a/6[1\ 2\ -1]$ и $\mathbf{b} = a/6[-2\ -1\ -1]$. Ещё две эквивалентные возможности возникают для дефекта упаковки расположенного в плоскости $[-1\ 1\ -1]$, а также возможны обратные направления вектора Бюргера. Такой тип частичной дислокации называют 30° частичной дислокацией Шокли.

Рис. 11b показывает другую конфигурацию частичной дислокации вызванной дефектом упаковки «внедрения»: в ядре дислокации нет одноатомных колонн. Проекция вектора Бюргера для этой частичной дислокации на плоскость $(1\ 1\ 0)$ – $a/6[1\ -1\ 2]$. Это означает, что угол дислокации между направлением распространения и вектором Бюргера – 90° . Вектор Бюргера, соответственно, должен быть $\mathbf{b} = a/6[-1\ 1\ -2]$. Возможной альтернативой является $\mathbf{b} = a/6[1\ -1\ -2]$ если дефект упаковки лежит в плоскости $(-1\ 1\ -1)$. Атомная структура ядра дислокации не особо различима на рис. 11b, что возможно связано с изгибом вдоль направления распространения дислокации или напряжением вокруг ядра. Очень вероятна конфигурация в ядре, когда две «гантели» CdTe-TeCd расположены одна напротив другой. Вследствие чего в этих 90° частичных дислокациях Шокли могут быть нетипичные реконструированные связи, такие как Cd-Cd или Te-Te, см. напр. [50].

Другие 30° и 90° частичные дислокации в CdTe, вызванные дефектами упаковки «вычитания», представлены на рис. 11c,d соответственно. В ядре дислокаций в обоих случаях находятся две несвязанные колонны атомов Cd, однако их конфигурация различна для 30° и 90° . Проекция вектора Бюргера на рис. 11c составляет $a/12[1\ -1\ 2]$, что соответствует 30° частичной дислокации Шокли с вектором Бюргера $\mathbf{b} = a/6[-1\ 2\ 1]$ или $\mathbf{b} = a/6[2\ 1\ 1]$. В свою очередь для дислокации на рис. 11d проекция вектора Бюргера – $a/6[-1\ 1\ -2]$. Это означает что на данном рисунке представлена 90° частичная дислокация Шокли с вектором Бюргера $\mathbf{b} = a/6[-1\ 1\ -2]$. Частичные дислокации, аналогичные рассмотренным выше, но с теллурическим ядром представлены на рис. 11a-d.

Как уже отмечалось выше, наряду с частичными дислокациями Шокли возможно формирование частичных дислокаций Франка. Примеры таких дислокаций приведены на рис. 11e,f.

Белыми линиями на рис. 11e отмечены плоскости междуузельных атомов на дефекте упаковки «вычитания», которые отсутствуют в ненарушенной кристаллической области справа.

Аналогично, белыми линиями на рисунке 11f показано наличие плоскости вакансий на дефекте упаковки «внедрения». Два данных типа дефектов относят к отрицательным (negative; e) и положительным (positive; f) частичным дислокациям Франка. Стоит отметить, что отрицательные (фиксированные) частичные дислокации Франка встречаются гораздо реже, чем положительные.

Векторы Бюргера для дислокаций на рис. 11e,f составляют $\mathbf{b} = a/3[1 \ -1 \ -1]$ и $\mathbf{b} = a/3[-1 \ 1 \ 1]$, соответственно [49]. Из-за плоскостей междоузлий или вакансий, напряжение, окружающее частичные дислокации Франка, гораздо выше, чем у дислокаций Шокли. Данная особенность заметно осложняет определение атомной конфигурации ядра для дислокации Франка.

1.3.3. Пары частичных дислокаций с нулевой проекцией вектора Бюргера на плоскость (1 1 0)

Кроме одиночных частичных дислокаций могут наблюдаться близко расположенные пары частичных дислокаций, связанные с соответствующим дефектом упаковки. В некоторых случаях сумма векторов Бюргера для пары дислокаций равна нулю в направлении проекции [1 1 0].

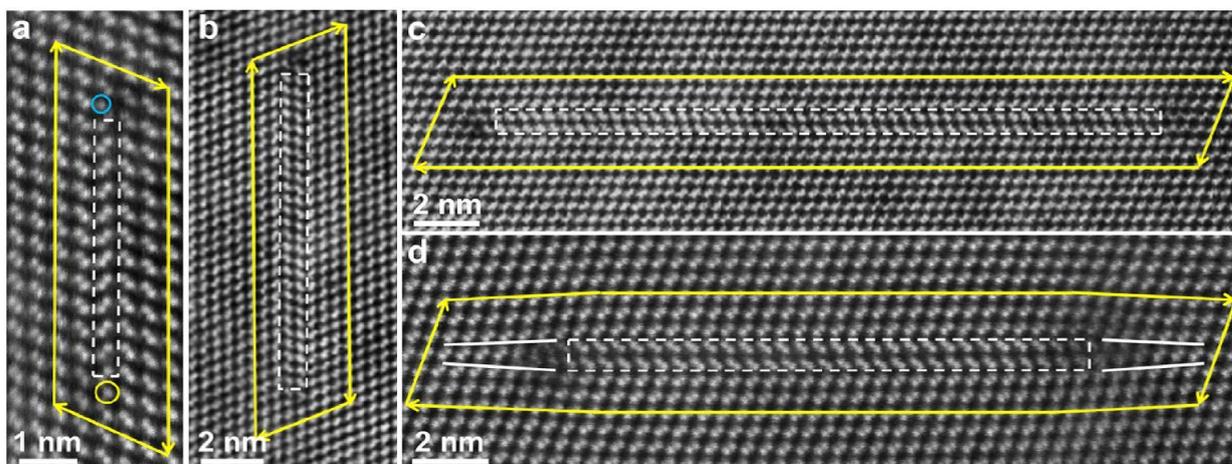


Рис. 12. Частичные дислокации с нулевой проекцией вектора Бюргера на плоскость (1 1 0): (a) дефект упаковки «внедрения», связанный с парой частичных 30° дислокаций Шокли, каждая из которых содержит колонну атомов Cd (синие окружности) и Te (жёлтая окружность); (b) дефект упаковки «вычитания», связанный с парой частичных 30° дислокаций Шокли; (c) дефект упаковки «вычитания», связанный с парой частичных 90° дислокаций Шокли; (d) пара положительных (фиксированных) частичных дислокаций Франка [48].

На рисунках 12a-d представлены четыре различных типа пар частичных дислокаций, для которых сумма проекций векторов Бюргера на плоскость (1 1 0) равна нулю. Рис. 12a иллюстрирует дефект упаковки «внедрения», связанный с парой частичных 30° дислокаций Шокли, ядро каждой из которых содержит по одной колонне атомов Cd и Te. Жёлтыми стрелками обозначен контур Бюргера, окружающий ядро. Как следует из рисунка, контур является

замкнутой петлёй. Это означает, что проекция вектора Бюргерса для данной пары частичных дислокаций Шокли на плоскость $(1\ 1\ 0)$ равна нулю. Случаи дефектов упаковки «вычитания», вызванные парами частичных 30° и 90° дислокаций Шокли показаны на рис. 12b,c, соответственно. Рис. 12d демонстрирует пару положительных (фиксированных) частичных дислокаций Франка. Белые линии обозначают дополнительную атомную плоскость, возникающую у дефекта упаковки. Во всех трёх случаях контуры Бюргерса замкнуты, то есть проекция суммы векторов Бюргерса на плоскость $(1\ 1\ 0)$ равна нулю.

Частичные 90° дислокаций Шокли, связанные с дефектом упаковки «внедрения», а также отрицательные (фиксированные) частичные дислокации Франка в данном обзоре не приводятся.

Учитывая, что нельзя напрямую наблюдать вектор Бюргерса вдоль направления электронного пучка, наиболее вероятная интерпретация протяжённых дефектов на рис. 12 – частичная пара дислокаций с дефектом упаковки между ними, вызванные винтовой дислокацией. Вектор Бюргерса такой дислокации параллелен по направлению пучка, т.е. вдоль $[110]$. Для пар некоторых 30° дислокаций Шокли наблюдалась аннигиляция, вызванная их скольжением под воздействием электронного пучка [2].

1.3.4. Диссоциировавшие 60° дислокации с 30° и 90° парами частичных дислокаций Шокли

В ГЦК и структурах типа алмаза основными полными дислокациями являются 60° дислокации, которые распространяются вдоль направления $[1\ 1\ 0]$ и скользят в плоскостях $\{1\ 1\ 1\}$ [45, 51-55]. В ранних работах было показано, что 60° дислокация в материалах со структурой типа цинковой обманки диссоциирует на пару частичных дислокаций, разделённых дефектом упаковки [45,56,57]. Далее будут рассмотрены как диссоциировавшие, так и не диссоциировавшие 60° дислокации.

Рис. 13а демонстрирует недиссоциировавшую 60° дислокацию с дополнительной полуплоскостью с левой стороны (обозначена белым прямоугольником). Контур Бюргерса (жёлтые стрелки), показывает, что проекция вектора Бюргерса на плоскость $(1\ 1\ 0)$ равна $a/4[1\ -1\ 2]$ как и должно быть в случае 60° дислокации распространяющейся вдоль $[1\ 1\ 0]$ (проекция вектора Бюргерса на направление $[1\ 1\ 0]$ составляет $a/4[1\ 1\ 0]$). Конфигурация ядра не ясна, возможно из-за поля напряжений вокруг ядра дислокации или его перестройки внутри кристалла.

Рис. 13б показывает 60° дислокацию, диссоциировавшую на дефект упаковки «внедрения», 30° частичную дислокацию Шокли с теллурическим ядром и 90° частичную дислокацию Шокли (в верхней части дефекта). Контур Бюргерса (обозначенный жёлтыми стрелками), окружающий весь протяжённый дефект, показывает, что проекция вектора Бюргерса также $a/4[1\ -1\ 2]$. Это означает, что пара частичных дислокаций возникла вследствие

диссоциации 60° дислокации. Вектора Бюргера составляют $\mathbf{b}=\mathbf{a}/6[-2 -1 -1]$ и $\mathbf{b}=\mathbf{a}/6[-1 1 -2]$ для 30° дислокации и 90° дислокаций, соответственно. Сумма этих векторов $\mathbf{b}=\mathbf{a}/2[-1 0 -1]$, что соответствует 60° дислокации.

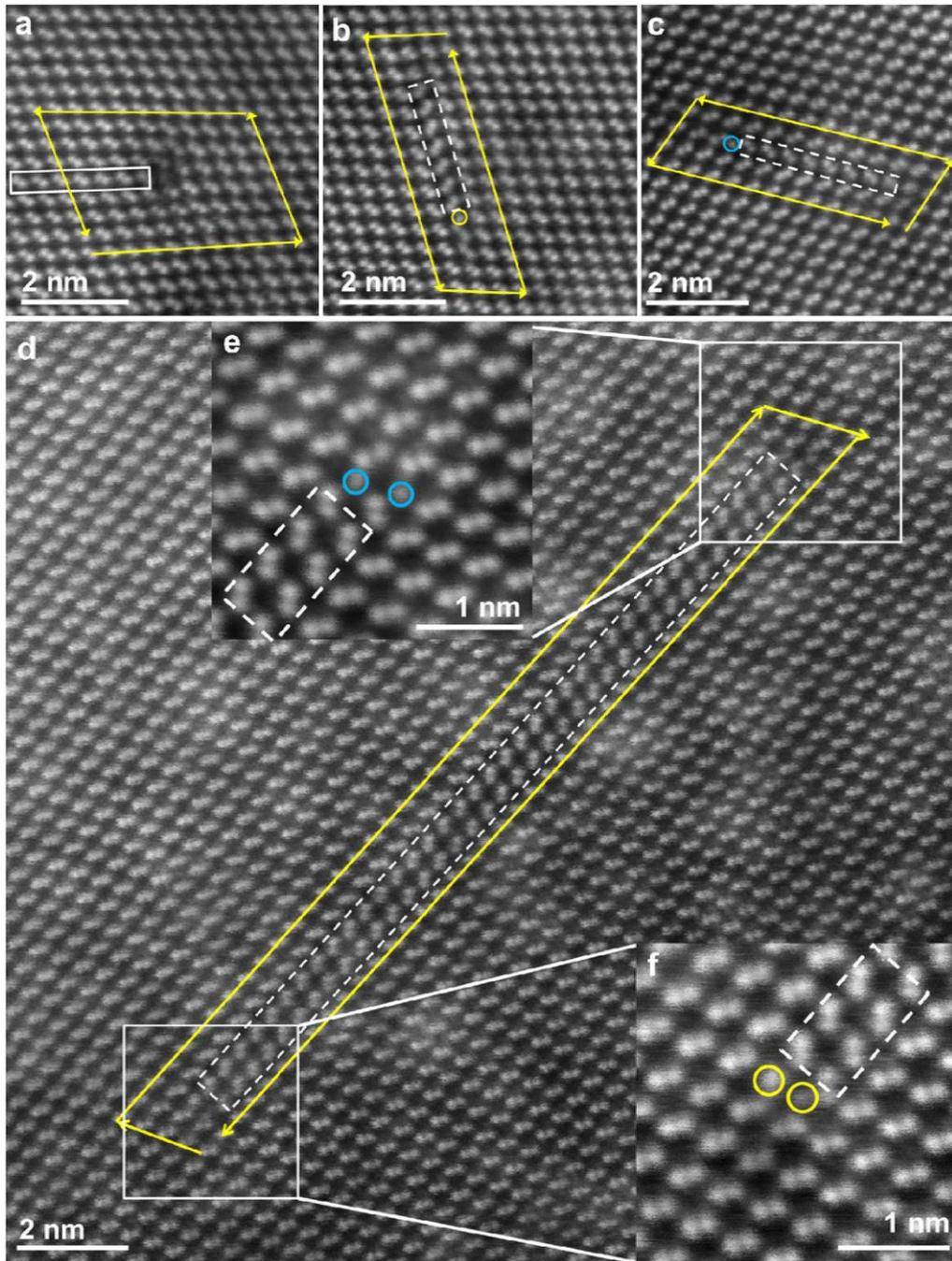


Рис. 13. (a) 60° дислокация в идеальном кристалле с дополнительной плоскостью (в белом прямоугольнике). (b) 60° дислокация, диссоциировавшая на дефект упаковки «внедрения» (белый пунктирный прямоугольник), 30° частичную дислокацию с теллурическим ядром и 90° частичную дислокацию. (c) 60° дислокация, диссоциировавшая на дефект упаковки «внедрения», 30° частичную дислокацию с кадмиевым ядром и 90° частичную дислокацию. (d) 60° дислокация, диссоциировавшая на дефект упаковки «вычитания», 30° частичную дислокацию с теллурическим ядром и 90° частичную дислокацию с кадмиевым ядром, как показано на вставке (e), и 30° частичную дислокацию с теллурическим ядром, как показано на вставке (f) [48].

Рис. 13с демонстрирует диссоциацию 60° дислокации на дефект упаковки «внедрения», 30° частичную дислокацию Шокли с кадмиевым ядром и 90° частичную дислокацию Шокли. Таким образом, подтверждается модель Пинга и Смита 60° скользящей дислокации [45].

Пинг и Смит так же показали возможность существования 60° дислокации, диссоциировавшей на дефект упаковки вычитания и $30^\circ/90^\circ$ пару частичных дислокаций. Такой дефект действительно наблюдается, но конфигурация 30° частичной дислокации отличается от предсказанной в модели [45]. В частности, на рис. 13d показана 60° дислокация, диссоциировавшая на дефект упаковки вычитания, 30° частичную дислокацию с теллурическим ядром и 90° частичную дислокацию с кадмиевым ядром (вставка 13e) или 30° частичную дислокацию с теллурическим ядром (вставка 13f). Как видно из рисунков, регистрируются две неспаренные колонны атомов Cd в ядре 90° частичной дислокации, как предсказывали Пинг и Смит. Тем не менее, в их модели 30° частичная дислокация, вызванная дефектом упаковки «вычитания», имеет «неправильные» связи (Cd-Cd, Te-Te). Данное заключение не подтверждается экспериментально (рис. 13f). Вместо связей Cd-Cd или Te-Te в ядре 30° частичных дислокаций наблюдаются две неспаренные колонны атомов Te. При этом, интенсивность этих двух неспаренных теллурических колонн разная: правая колонна слабее, чем остальные колонны, что показано на рисунке 14а пунктирной окружностью. Более того, слабая колонна исчезает в течении нескольких секунд при сканировании электронным пучком (рис. 14b). Это может означать, что подобные теллурические состояния нестабильны, так что атомы Te могут уходить из этих состояний, оставляя в ядре Cd-Cd связи в соответствии с моделью Пинга и Смита.

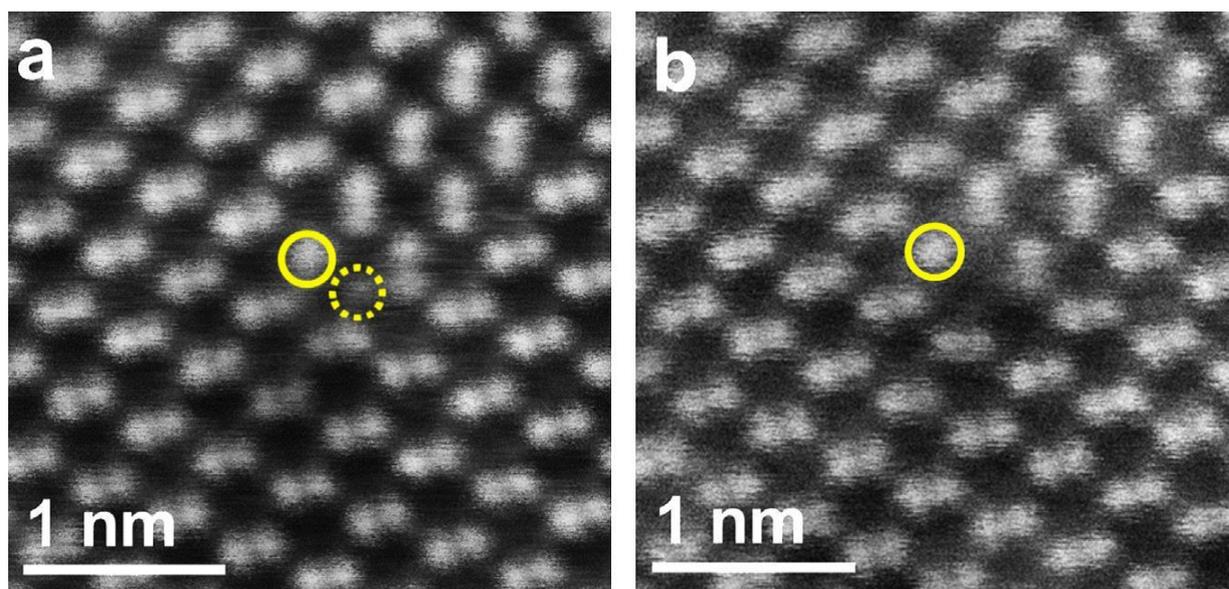


Рис. 14. (а) две неспаренные колонны атомов Te в ядре 30° частичной дислокации имеют разную интенсивность (b); более слабый исчезает после сканирования пучком после нескольких секунд [48].

1.3.5. Диссоциировавшие в частичные дислокации Шокли и Франка 60° дислокации

Кроме диссоциации на 30°/90° частичные дислокации, было обнаружено, что 60° дислокация может также диссоциировать на дефект упаковки вычитания, 30° частичную дислокацию с теллурическим ядром и положительную частичную дислокацию Франка (рис. 15). Контур Бюргера вокруг всего дефекта упаковки (жёлтые стрелки), показывает, что вектор Бюргера равен $a/4[1\ 1\ 2]$, т.е. такой же как для диссоциировавшей 60° дислокации. Белые линии иллюстрируют дополнительную плоскость на дефекте упаковки «вычитания», которая отсутствует в невозмущенной части кристалла ниже дефекта. Таким образом, частичная дислокация в нижней части дефекта является положительной частичной дислокацией Франка. Находящаяся в верхней части дефекта «вычитания» частичная дислокация представляет собой 30° частичную дислокацию Шокли с теллурическим ядром. Отметим, что в ядре данной частичной дислокации колонна атомов едва различима. Скорее всего, это связано с тем, что большинство атомов Te ушло из слабо связанных состояний, в результате чего в ядре остались связи Cd-Cd, как и в случае, рассмотренном на рисунке 14b.

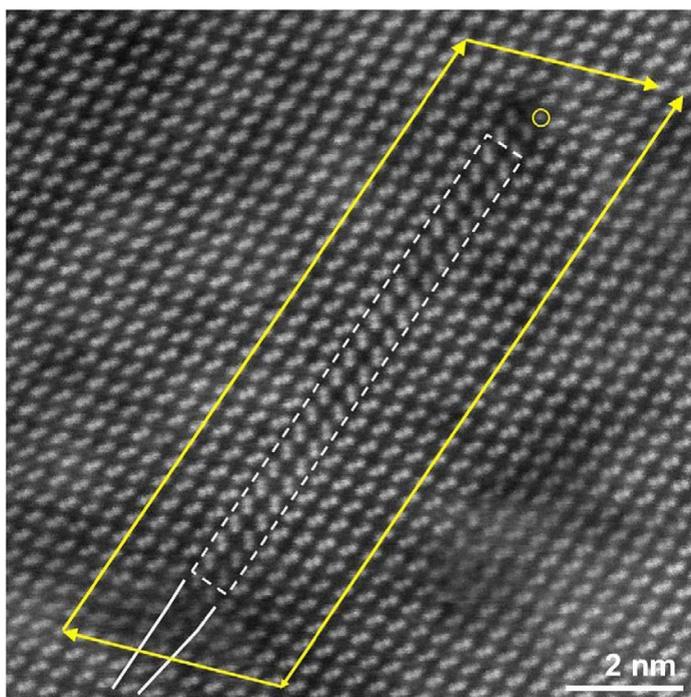


Рис. 15. 60° дислокация, диссоциировавшая на дефект упаковки «вычитания» (белый пунктирный прямоугольник), 30° частичную дислокацию с теллурическим ядром и положительную частичную дислокацию Франка [48].

Вектор Бюргера 30° частичной дислокации $\mathbf{b}=a/6[-2\ -1\ -1]$, в то время как вектор Бюргера положительной частичной дислокации Франка $\mathbf{b}=a/3[1\ -1\ -1]$. Их сумма составляет, таким образом, $\mathbf{b}=a/2[0\ -1\ -1]$.

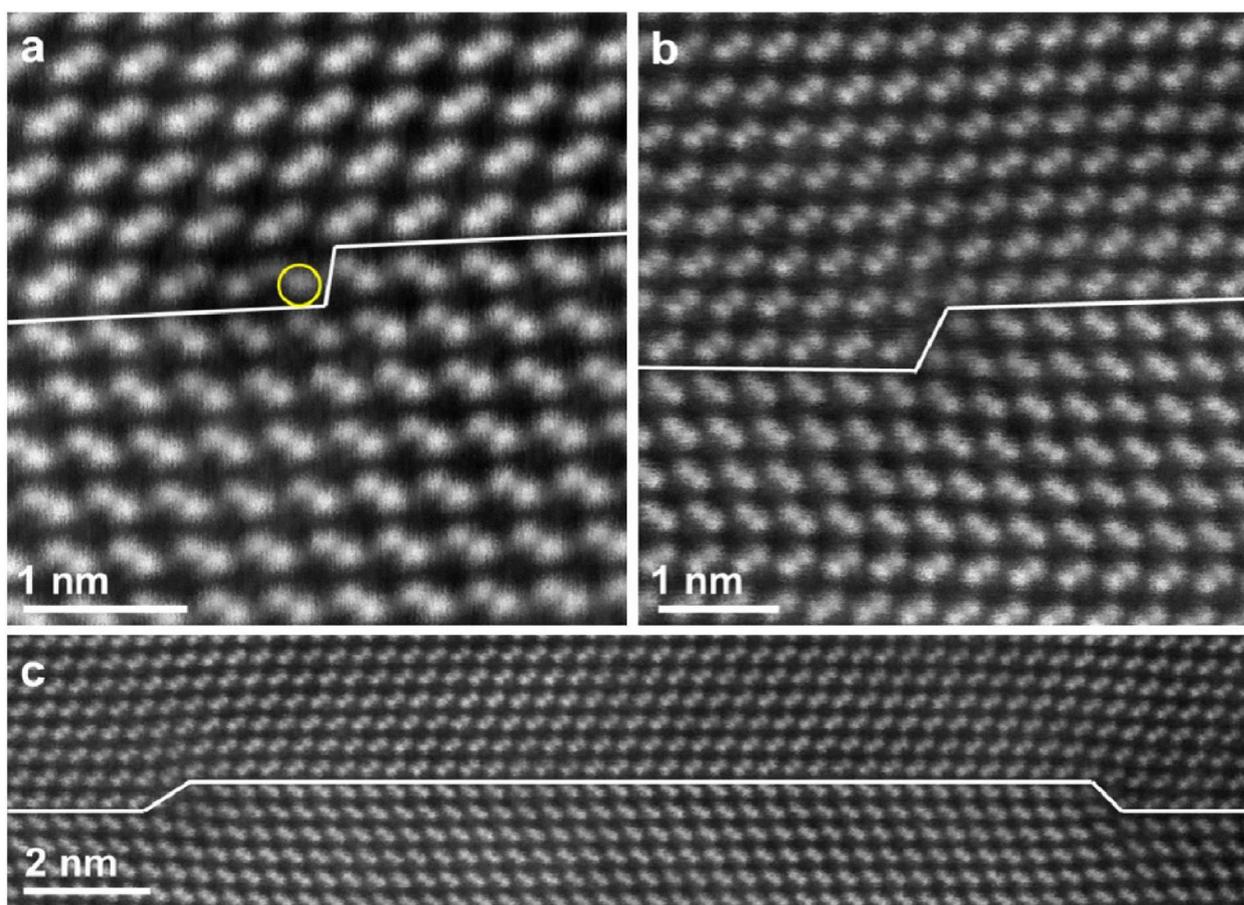


Рис. 16. (a) ступень вблизи двойниковой плоскости без дополнительной атомной плоскости; (b) ступень вблизи двойника с дополнительной атомной плоскостью; (c) – меньший масштаб (b), демонстрирующий двойную ступень с дополнительной атомной плоскостью посередине. Жёлтый круг обозначает атом Te [48].

1.3.6. Ступеньки на границе двойникования

Кроме дислокаций, возникающих на границе дефектов упаковки, ступени, имеющие дислокационную структуру, могут возникать на границах плоскостей двойникования. Рис. 16a,b демонстрируют две различные конфигурации подобных ступеней. На рис. 16a отсутствует плоскость внедрённых атомов, и на ступени располагается одиночная колонна атомов Te. Так же возможно образование аналогичной структуры с колонной атомов Cd. Ступень на рис. 16b имеет дополнительную плоскость с правой стороны, что не позволяет ей скользить. Смещение такой ступени подразумевает наличие дополнительных вакансий и междоузлий. Отметим, что два типа ступеней на рис. 16 по своим свойствам схожи с частичными дислокациями Шокли и Франка, соответственно. Рис. 16c, полученный с меньшим увеличением, чем рис. 16a,b, показывает процесс формирования двойных ступеней.

1.3.7. 3D томография дислокационного ядра с помощью электронного микроскопа в режиме «Through-focus»

В достаточно толстых областях образца дислокации могут изгибаться по мере распространения вглубь кристалла. До применения метода коррекции aberrаций это явление приводило к понижению резкости снимка и структуру ядра было сложно определить. Применение коррекции aberrаций, позволило улучшить не только латеральное разрешение, но и разрешение по глубине. Как правило, разрешение по глубине оказывается меньше, чем типичная толщина образца, что и обеспечивает возможность 3D томографии. Для аморфных и случайно ориентированных кристаллов эта методика часто упоминается как оптическое секционирование (optical sectioning) [58-60]. Для кристаллов, ориентированных вдоль направлений, соответствующих главным осям, электроны имеют тенденцию каналировать вдоль атомных рядов (колонн). Каналирование обычно описывается в рамках представлений о одноэлектронных функциях Блоха, которые соответствуют стационарным квантовым состояниям быстрого распространяющихся электронов в периодическом потенциале [61-65].

Сильные эффекты каналирования препятствуют фокусированию пучка на заданную глубину. Тем не менее, в микроскопе с коррекцией aberrаций, угол, формирующий зонд, довольно велик, так что пучки вокруг периметра апертуры находятся под большими углами к зонным осям и эффект каналирования ослабевает. Это обеспечивает оптическое секционирование для ориентированных кристаллов с не очень сильным каналированием электронов [66, 67], в том числе CdTe [48].

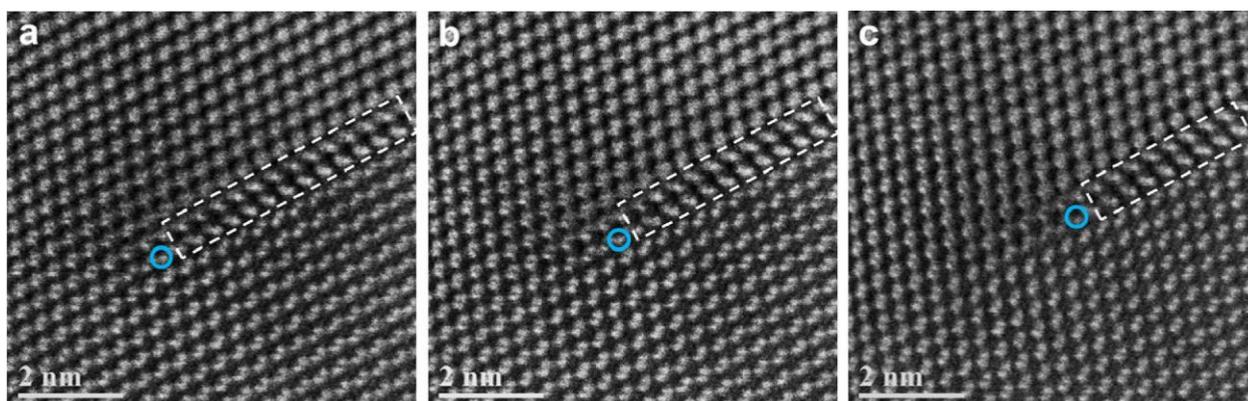


Рис.17. (a) - (c) серии снимков, показывающие атомную структуру дислокации при по мере смещения фокусировки вглубь кристалла на 9.6, 11.2 и 15.2 нм, соответственно. Белые пунктирные прямоугольники обозначают область дефекта упаковки «вычитания» [48].

Остановимся более подробно на результатах глубинного сканирования протяженных дефектов, описанных в работе [48]. Серия из 60 снимков в режиме “Through focus” была снята для 90° частичной дислокации Шокли с кадмиевым ядром связанной с дефектом упаковки «вычитания». Время накопления составляло ~4 с, а дефокусировка увеличивалась на 0.4 нм с каждой последующей записью. Когда пучок находится близко к поверхности, при

дефокусировке 9.6 нм, видна структура частичных дислокаций (рис. 17а). Структура остаётся постоянной для повторов 24-26 (дефокусировка 9.6 нм, 10.0 нм, 10.4 нм), однако при дефокусировке 10.8 нм ядро дислокации сдвигается на расстояние в две атомные «гантели». В свою очередь, эта конфигурация остаётся постоянной для последующих фреймов 27-36 (дефокусировка от 10.8 до 14.4 нм). Рис. 17b соответствует фрейму 28 с дефокусировкой 11.2 нм. Данные на рис. 17 показывают, что между 10.4 и 10.8 нм вдоль направления распространения дислокации происходит изгиб. Аналогичный изгиб наблюдался снова при увеличении дефокусировки с 14.4 до 14.8 нм. Расположение дислокации сдвинулось ещё на две «гантели» и осталось на месте вплоть до дефокусировки большей 16.8 нм. Рис. 17c соответствует повтору 38 с дефокусировкой 15.2 нм.

1.4. Особенности люминесценции протяжённых дефектов в A_2B_6

1.4.1. Полосы Y- и Z- люминесценции

Как уже упоминалось выше, протяженные дефекты, в том числе и дислокации, являются, как правило, центрами безызлучательной рекомбинации. Однако, в спектрах ФЛ достаточно часто проявляются линии обусловленные, наличием именно этих типов дефектов. Интересной их особенностью является наличие очень слабых фоновых повторений, что не характерно для глубоких состояний, обусловленных точечными дефектами. В целом, дислокационное излучение гораздо хуже исследовано и к настоящему моменту не существует единой концепции для описания дислокационной люминесценции полупроводников.

В широкозонных полупроводниках группы A_2B_6 известны, по крайней мере, две серии полос, которые связываются с излучением протяженных дефектов. Эти серии обычно упоминаются в литературе как Y- и Z- люминесцентные системы [42, 68-70]. Примерные спектральные положения двух основных линий для данных систем в CdTe, ZnTe, ZnSe приведены в таб. 2. Отметим, что для каждого из материалов люминесцентная система с более глубокой бесфононной линией (Z) гораздо необычнее. В работе [42], было сделано предположение, что в случае ZnSe дефекты, ответственные за Z линию связаны с повреждениями, возникающими при резке объёмных кристаллов. Тем не менее, авторы [42] наблюдали данную линию в гетероэпитаксиальных пленках ZnSe выращенных осаждением металлоорганических соединений из газовой фазы (при условиях, когда линия Y менее интенсивна). Y система достаточно интенсивна для ZnSe, выращенного на стекле, а так же для структур, выращенных при неоптимальном эпитаксиальном росте, например, для пленок ZnSe полученных на подложке [1 1 1] GaAs или GaP. Все эти особенности согласуются с существующими представлениями о том, что электронные состояния, ответственные за Y линию

в пленках, связаны с дефектами, возникшими из-за низкого качества гетероэпитаксиального роста. Z-линия приписывается обычно другому типу протяженных дефектов, которые возникают при повреждении кристаллов.

Время затухания сигнала люминесценции Y и Z линий имеет наносекундный масштаб. В частности, для ZnSe оно составляет, соответственно 4.0 и 1.1 нс, что противоречит с интерпретацией этих линий как разнесённых ДАП, т.к. затухание сигнала люминесценции для этого механизма рекомбинации должно быть неэкспоненциальным и существенно более затянутым [42].

Как уже отмечалось, одно из характерных свойств Y и Z линий, состоит в том, что фактор Хуанга-Рис $S \sim 0.1$, описывающий силу связи с LO фононами, необычно слаб для этих линий с учетом их сравнительно низкого энергетического положения по отношению к краю фундаментального поглощения. Обычно, значение S монотонно возрастает по мере увеличения энергии связи состояния, ответственного за соответствующий процесс излучательной рекомбинации. Именно такая ситуация реализуется для точечных дефектов в CdTe, ZnTe, ZnSe. Если бы Y и Z полосы относились к точечным дефектам, исходя из их спектрального положения по отношению к краю фундаментального поглощения следовало бы ожидать значения $S \sim 1-2$. Таким образом, из качественных рассуждений, приведенных в разделе 1.2.2, следует что волновые Y и Z полос должны охватывать $\sim 10-100$ элементарных ячеек.

Хорошо известный тип переходов, для которых характерны низкие значения S , включает процессы с участием внутренних f- и d-оболочек ионов переходных металлов и редкоземельных элементов в полупроводниках. Тем не менее, особенности этих электронных состояний, волновая функция которых слабо проникает в решетку, приводят к сильным изменениям структуры фононных повторений: уменьшение вклада решеточных мод сопровождается заметным увеличением вклада локальных колебаний, связанных с переходным металлом или редкоземельной примесью. Данная особенность не характерна для спектров излучения Y- и Z-систем

Другое необычное свойство состоит в том, что, несмотря на малое значение S , бесфононные линии Y и Z всегда заметно уширены, и не совпадают с полосами, регистрируемыми в спектрах пропускания. Полуширина Y линии обычно не меньше 4 мэВ, а полуширина Z линии ~ 6 мэВ или более. Также, данные линии могут демонстрировать подструктуру с неоднородно уширенными компонентами, разрешающимися в условиях селективного возбуждения. Данные эффекты наблюдаются, в том числе, в высококачественных кристаллах, в которых линии селективной люминесценции ЭПК и ДАП имеют полуширину ~ 0.3 мэВ.

Таблица 2. Y и Z системы в некоторых полупроводниках группы A_2B_6 [42,68-70]

Материал	Y система			Z система		
	$\hbar\omega$ (эВ)	$\hbar\omega-E_G$ (мэВ)	S	$\hbar\omega$ (эВ)	$\hbar\omega-E_G$ (мэВ)	S
CdTe	1.476	130	0.2	1.335	271	> 0.1
ZnTe	2.147	247	~0.2	1.71	684	~0.1
ZnSe	2.60	221	0.2	2.44	381	0.02

1.4.2. Напряжённые эпитаксиальные пленки A_2B_6

Общеизвестно, что в кубических ненапряжённых полупроводниках A_2B_6 дискретный спектр экситонов Ванье формируется с участием электронных и дырочных состояний вблизи Г-точки ($k=0$). В то время как для электронов имеет место лишь спиновое вырождение (2), дырочные состояния оказываются 4-х кратно вырожденными за счет наличия двух дисперсионных ветвей (лёгкая и тяжёлая дырка) вблизи Г-точки (рис. 18).

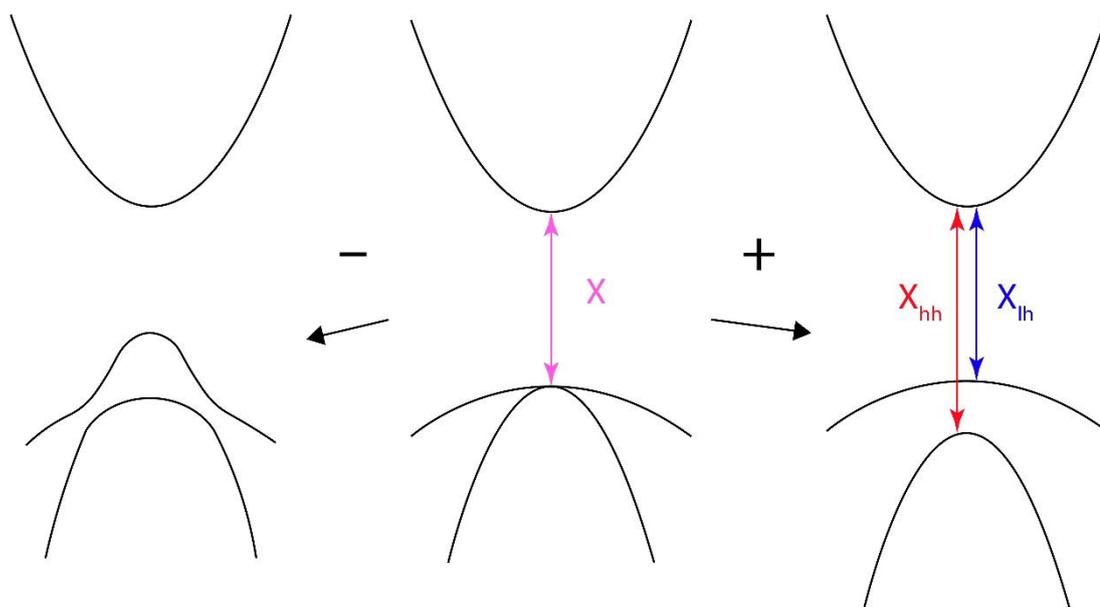


Рис. 18. Схема расщепления тяжёлых и лёгких дырок с напряжением. X – экситонный переход в ненапряжённом полупроводнике. X_{lh} – экситон с участием лёгкой дырки, X_{hh} – экситон с участием тяжёлой дырки.

При помещении полупроводника группы A_2B_6 на подложку (например, из GaAs), происходит снятие вырождения вблизи потолка валентной зоны, которое сказывается на экситонном спектре. Экситонный резонанс расщепляется за счет формирования двух новых состояний – экситона с участием лёгкой дырки (X_{lh}) и экситона, с участием тяжёлой дырки (X_{hh})

[71]. Величина расщепления между тяжёлым и лёгким экситоном связана с величиной напряжений в плёнке.

Отметим, что снятие вырождения валентной зоны сказывается также и на примесно-дефектном излучении. Тем не менее, соответствующие изменения как правило существенны лишь для состояний с малой энергией связи.

На рис. 19а представлен спектр ФЛ пленки ZnSe/GaAs толщиной 210 нм, записанный вблизи дна экситонной зоны при температуре 5 К (кривая 2). Две наиболее коротковолновые линии в данном спектре, обозначенные X_{hh} (2.8062 эВ) и X_{lh} (2.8181 эВ), представляют собой излучение свободных экситонов. Линия X_{hh} соответствует дну зоны экситонных состояний, сформированных с участием тяжелых дырок, линия X_{lh} — дну зоны экситонов, образованных с участием легких дырок. Эта интерпретация подтверждается наличием интенсивных резонансов в спектре отражения (кривая 1 на рис. 19а), положение которых соответствует экситонным пикам в люминесценции. Дополнительные особенности в спектре отражения, расположенные по обе стороны от основных резонансов, связаны с интерференционными эффектами.

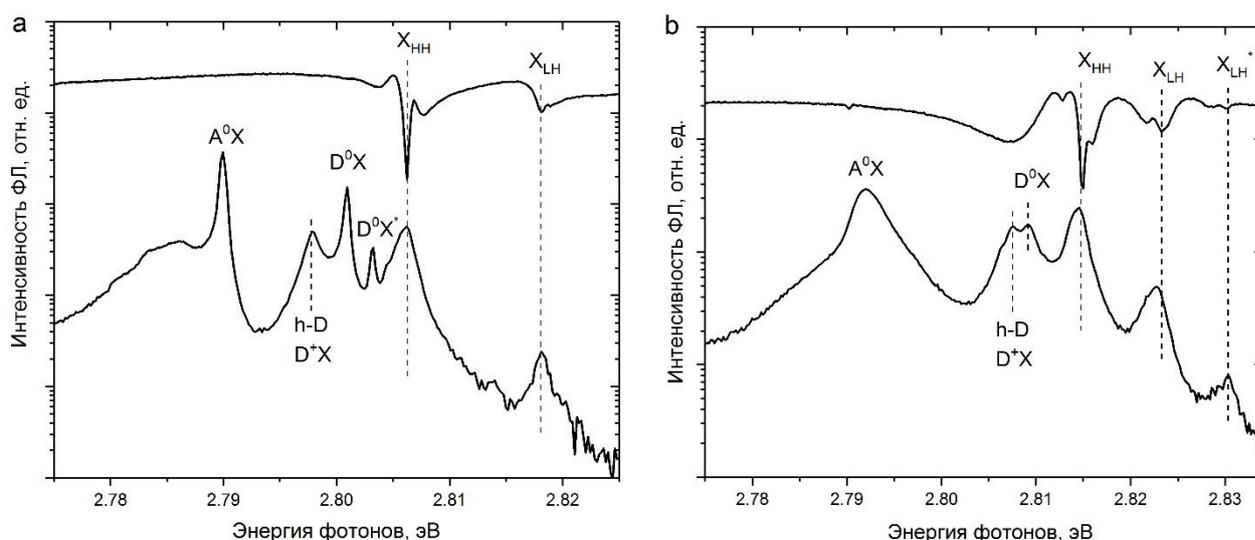


Рис. 19. Спектры ФЛ (2) и фотоотражения (1) вблизи дна экситонной зоны для исходных пленок ZnSe/GaAs (а) и ZnSSe/GaAs (б) с толщиной 210 нм. Температура 5 К. ФЛ возбуждается непрерывным лазером, работающим на длине 405 нм. Плотность мощности возбуждения ~ 0.25 Вт/см². X_{lh}^* — обозначает возбужденное состояние экситона с участием легкой дырки [72].

На рис. 19б справа представлены спектры ФЛ (кривая 2) и фотоотражения (кривая 1) для пленки ZnSSe/GaAs толщиной 210 нм, записанные при температуре 5 К. Как видно из рис. 19, добавление серы смещает линии излучения ЭПК и свободных экситонов в коротковолновую область. Также уменьшается энергетический сдвиг между экситонными резонансами X_{lh} и X_{hh} ,

что вызвано уменьшением величины упругих напряжений в пленке. Отметим, что в спектрах фотоотражения и ФЛ на рис. 19b отчетливо регистрируется дополнительная коротковолновая особенность, расположенная в районе 2.83 эВ. Данная особенность связана, с возбужденным состоянием легкого экситона. Как и в случае пленки ZnSe/GaAs, вблизи экситонных резонансов присутствуют особенности, вызванные интерференционными эффектами.

Таким образом, расщепление основного экситонного пика на «тяжёлый» X_{hh} и «лёгкий» X_{lh} свидетельствует о наличии напряжений в полупроводниковой плёнке. Одной из причин изменения напряжений, может быть легирование образца. Например, как отмечено выше, при добавлении серы, происходит увеличение ширины запрещенной зоны и уменьшение величины напряжений в плёнке. Что приводит не только к синему сдвигу резонансов лёгкого и тяжёлого экситонов, но и уменьшению расщепления между ними (при малых концентрациях серы) [73]. С увеличением толщины плёнок или рассогласования постоянных кристаллических решёток может происходить рост напряжений, после чего наблюдается полная или частичная релаксация. Релаксация сопровождается уменьшением напряжений за счет появления дислокаций несоответствия. Соответственно, главным признаком пластической релаксации является уменьшение расщепления между X_{hh} и X_{lh} экситонными резонансами. Особенности же дислокационного излучения напряжённых плёнок будут рассмотрены в следующем параграфе.

1.4.3. Особенности дислокационного излучения напряжённых гетероэпитаксиальных плёнок полупроводников группы A_2B_6

Дислокационное излучение тонких пленок довольно широко исследуется в настоящее время. Например, в работе [74] проводились измерения протяжённых дефектов при помощи МФЛ в пленках ZnSe выращенных с помощью молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ) на (0 0 1) подложке из GaAs. Согласно авторам [74], современное понимание деформационной релаксации слоёв (0 0 1) ZnSe/GaAs основано на модели Dodson–Tsao [75], которая принимает во внимание разницу в образовании и миграции дислокаций Se(g) (α –type) и дислокаций Zn(g) (β –type). В частности, пластическая релаксация, которая начинается после превышения критической толщины ZnSe (0 0 1) плёнок приводит к образованию дислокаций типа Se(g) (т.е. дислокаций сдвига) вдоль $[-1\ 1\ 0]$. Это приводит к асимметричной частичной деформационной релаксации только в направлении $[1\ 1\ 0]$ (во время образования слоя). Тем не менее, с увеличением толщины концентрация $[-1\ 1\ 0]$ дислокаций приводит к образованию Zn(g) дислокаций вдоль направления $[1\ 1\ 0]$. В результате образуется сеть двух ортогональных подсистем дислокаций $[1\ 1\ 0]$ и $[-1\ 1\ 0]$.

В то время как Zn(g) дислокации считаются причиной локализованной безызлучательной рекомбинации (e-A) пар, многочисленные эксперименты показывают, что пик в спектрах люминесценции ZnSe, известный как Y_0 , является излучением экситона, связанного с

дислокацией типа $Se(g)$. 60° дислокации обычно диссоциируют в 30° и 90° частичные дислокации Шокли. При этом, 30° частичные дислокации, по-видимому, не являются излучательными центрами [74]. На основании этих данных, можно предположить, что основным кандидатом на роль линии Y_0 являются 90° частичные дислокации Шокли.

Линия Y_0 в $ZnSe(0\ 0\ 1)$ плёнках является сильно линейно поляризованной, с вектором E параллельным $[-1\ 1\ 0]$ (т.е. направлению роста дислокации) [74]. Уровень линейной поляризации зависит от толщины слоя и для слоёв до 500 нм колеблется между 50 и 85 %. Фактор Хуанга-Рис составляет обычно 0.1-0.2.

Также в спектрах излучения тонких пленок $ZnSe$ была обнаружена линия излучения, связанного с дислокациями Z_0 (2.72 эВ), которая явно отличается от известной в $ZnSe$ линии Y , хотя и имеет некоторые схожие с ней черты, такие как линейная поляризация, тонкая структура и фонные повторения. На картах МФЛ и Z_0 , и Y излучение выглядят как узкие линии, ориентированные вдоль направления $[-1\ 1\ 0]$. Z_0 сильно ($\sim 40\%$) линейно поляризована вдоль направления $(0\ 0\ 1)$ (т.е. перпендикулярного к $[-1\ 1\ 0]$) и имеет очень небольшое значение фактора Хуанга-Рис (0.13). Авторы [74] приписывают это излучение рекомбинации экситона, связанного на дислокации, чей вектор Бюргера напоминает вектор дислокации Ломера-Коттрела (ЛК), но данная интерпретация не является окончательной. Дислокация ЛК формирует пересечение двух полных дислокаций на двух разных плоскостях (например, $(1\ 1\ 1)$ и $(-1\ 1\ 1)$), которое распадается на частичные дислокации Шокли. Затем две дислокации объединятся в новую с вектором Бюргера: $1/6[-1\ 2\ -1] + 1/6[1\ -1\ 2] \rightarrow 1/6[0\ 1\ 1]$. Эта новая дислокация имеет на границах дефекты упаковки в двух разных $\langle 111 \rangle$ плоскостях и, таким образом, не может смещаться. Ожидается, что энергия зарядовой связи ($E_c + E_v$) ~ 200 meV для 90° частичной дислокации Шокли с $b/a = 1/6[1\ 1\ -2]$ (что соответствует Y_0 линии) будет в три раза больше, чем для ЛК дислокации с вектором Бюргера $b/a = 1/6[0\ 1\ 1]$.

Также, авторы [74] обнаружили, что свойства линии Y в плёнках $ZnSe$ выращенных на $(1\ 1\ 0)$ GaAs подложке, отличаются от свойств в аналогичной структуре, выращенной на $(0\ 0\ 1)$ GaAs: наблюдается меньшая степень поляризации ($\sim 15\%$ против $\sim 50\%$ в $(0\ 0\ 1)$) и больший фактор Хуанга-Рис (0.35 против 0.15 в $(0\ 0\ 1)$).

Свойства излучения Y системы (в частности поляризация) в выращенных с помощью МЛЭ $(0\ 0\ 1)$ $ZnSe/GaAs$ структурах также исследовались в работе [76]. Была обнаружена выраженная поляризационная анизотропия с линейной поляризацией коллинеарной кристаллографическому направлению $[-1\ 1\ 0]$. Отношение интенсивностей для параллельного и перпендикулярного $[1\ 1\ 0]$ направлению положений поляризатора составило 1:8. При этом люминесценция точечных дефектов (в невозмущенном объеме кристалла) не демонстрировала предпочтительного направления вектора электрического поля в плоскости перпендикулярной

оси роста этих образцов. Для плёнок ZnSe с толщиной на один слой превышающей критическую наблюдалась тонкая структура (вплоть до 9 компонент) Υ линии в спектрах люминесценции. Авторы [76] связывают Υ линию с излучательной рекомбинацией экситона, связанного на 60° дислокации α -типа, которая диссоциирует на 30° и 90° частичные дислокации Шокли (связанных дефектом упаковки). Тонкая структура объясняется набором различных толщин дефекта упаковки.

В другой работе [77], посвящённой исследованию (001)ZnSe/GaAs структур, оптические свойства Se(g) дислокаций изучались при помощи микрокатодо- и фотолюминесценции. Было обнаружено, что Se(g) дислокации сдвига зарождаются в высококачественных псевдоморфных плёнках с толщиной, превышающей критическую. Были найдены доказательства, что отдельные сегменты Se(g) дислокаций сдвига являются единственными источниками излучения ответственного за Υ линию. Υ линия была сильно поляризована в направлении распространения дефекта и имела явную тонкую структуру, связанную, по-видимому, со структурной конфигурацией. Это тонкая структура также объяснялась тем, что полная 60° дислокация диссоциирует на 30° и 90° разделенные дефектом упаковки различной толщины.

1.4.4. Наблюдение узких линий излучения, связанных с дислокациями, в CdS

В современной литературе существуют единичные публикации, в которых сообщается о наблюдении линий дислокационного излучения в полупроводниках A_2B_6 с полушириной менее 1 мэВ. Впервые узкие пики в спектрах низкотемпературной фотолюминесценции, связанные с отдельными дислокациями наблюдались в экспериментах по изучению деформированного CdS [78]. При приложении одноосной деформации на образец, помещённый в гелиевый криостат, наблюдалось рождение и движение отдельных дислокаций на картах фотолюминесценции выглядящих как система движущихся ярких полос. Спектры фотолюминесценции, записанные в области дислокационного излучения CdS демонстрировали возникновение большого количества узких (полуширина ~ 0.5 мэВ) линий. Спектральное положение и количество линий менялось в зависимости от упругого напряжения, приложенного к кристаллу. Авторы [78] объясняют механизм дислокационного излучения следующим образом. При низких температурах под действием одноосного нагружения в кристаллах CdS происходит рождение и движение дислокаций. Отдельные дислокации при движении в плоскостях скольжения (1 -1 0 0) рождают на своём пути в кристалле специфические дефекты кристаллической решётки, которые являются эффективными центрами рекомбинации. В качестве кандидатов на роль таких дефектов рассматривались анизотропные ассоциации, в состав которых входят как собственные дефекты кристаллической решётки, так и примесные атомы. Однако, авторы [78] отмечали, что более точная идентификация дефектов требует дополнительного исследования. На момент начала

диссертационного исследования экспериментальные данные, представленные в [78], создавали предпосылки для успешного экспериментального наблюдения отдельных люминесцентных центров связанных с дислокациями в A_2B_6 .

ГЛАВА 2. ОПИСАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТА И ОБРАЗЦОВ

2.1 Описание установки для измерения микрофотолюминесценции

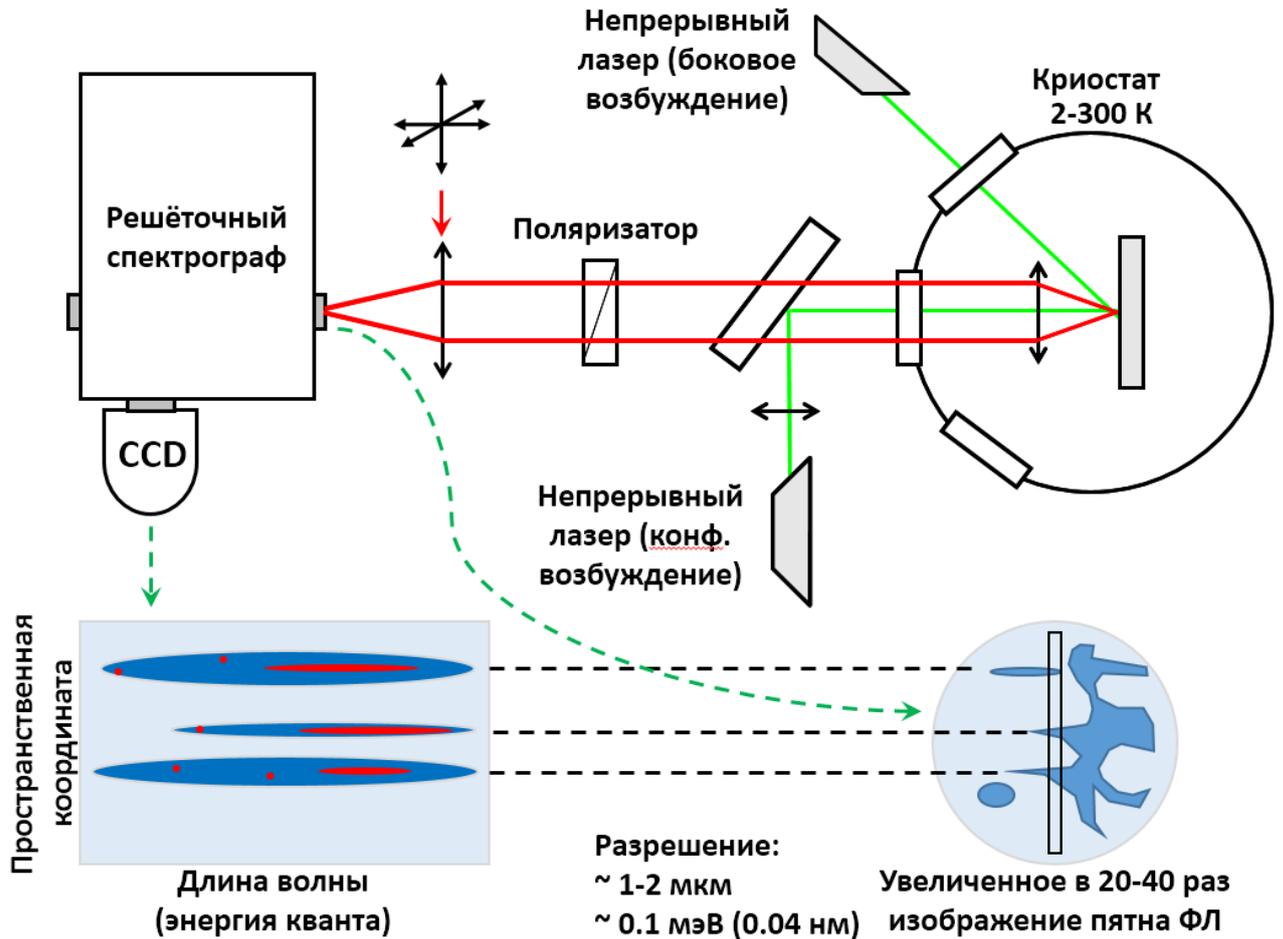


Рис. 20. Схема установки для измерения спектров МФЛ.

Для решений задач, поставленных перед диссертационным исследованием, необходима было собрать оптическую схему, которая бы удовлетворяла нижеприведённым свойствам. Во-первых, для уверенной регистрации одиночных излучателей необходимо пространственное разрешение порядка 1 мкм. Во-вторых, быстрое гашение дислокационной ФЛ, с температурой определяло необходимость проведения гелиевого эксперимента. В-третьих, как уже было показано выше, поляризация дислокационной ФЛ привязана к выделенному направлению, поэтому представляло интерес реализовать в экспериментах разрешение по поляризации. И наконец, так как дислокации являются неоднородно распределённым в пространстве, интересна возможность картирования люминесценции по выбранной области. На рисунке 20 представлена используемая в работе установка по измерению МФЛ, которая удовлетворяла всем этим требованиям.

Измерения спектров МФЛ проводились в геометрии «на отражение» при температуре 5 К. Помещённые в гелиевый криостат образцы (КЯ Zn(Mg)SSe/GaAs, кристаллы CdZnTe и пленки CdTe) возбуждались излучением стационарного полупроводникового лазера, работающего на длине волны 405 нм. В некоторых случаях применялось также лазерное возбуждение с длинами волн 533 нм и 472 нм. Размер пятна возбуждения на образце составлял приблизительно 3 мм при плотности мощности возбуждения ~ 0.1 Вт/см². Увеличенный в 20 раз с помощью микрообъектива и корректирующей линзы фрагмент пятна люминесценции фокусировался на входную щель решеточного спектрографа с линейной дисперсией 1.6 нм/мм. В качестве детектора излучения использовался охлаждаемый жидким азотом многоканальный, изготовленный на основе прибора с зарядовой связью (ПЗС), приемник. Изображение, полученное на ПЗС приемнике, соответствовало «спектрально-пространственной» карте сигнала МФЛ (далее, для краткости, карта МФЛ). Выбранная ширина щели в сочетании с размером пикселя ПЗС приемника – 20 мкм обеспечивала спектральное разрешение не хуже 0.04 нм при пространственном разрешении ~ 1 мкм в центральной части матрицы. Описанная схема позволяла получать на ПЗС приемнике разрешенные по поляризации двумерные картины сигнала МФЛ (далее спектрально разрешенные карты сигнала МФЛ), ось ординат у которых соответствует пространственной координате вдоль заданного (кристаллографического) направления образца, а ось абсцисс – длине волны рекомбинационного излучения. Возможность разрешения по поляризации обеспечивалась установлением в схему поляризатора, а пространственного картирования – установления механических подвижек на корректирующую линзу.

Отличительной особенностью нашей установки была жёсткая относительная фиксация образца и микрообъектива на вставке внутри криостата. Это позволяет нивелировать роль внешних вибраций и механических возмущений при измерениях МФЛ. Величина пространственного дрейфа сигнала МФЛ от изолированного излучателя при фиксированной температуре значительно превышала наше пространственное разрешение на протяжении всего цикла измерений ($\sim 8-10$ часов). Небольшой пространственный сдвиг (несколько мкм) изолированных эмиттеров наблюдался на картах МФЛ при повышении температуры (на ~ 30 К). Этот сдвиг происходит из-за теплового расширения материала криогенного держателя. Если требовались измерения при разных температурах, смещение сигнала МФЛ компенсировалось корректирующей линзой, которая была установлена на микрометрическом столе вне криостата.

2.2 Образцы, отобранные для исследований микрофотолюминесценции

При возбуждении полупроводника излучением с энергией кванта превышающей энергию края фундаментального поглощения, в области, поглотившей излучение, генерируются неравновесные носители заряда, которые, могут в дальнейшем диффундировать из этой области. Поэтому характерный размер области, из которой регистрируется излучение, определяется глубиной поглощения и диффузией носителей. В случае полупроводника с прямым краем собственного поглощения глубина проникновения возбуждающего излучения составляет ~ 0.5 мкм или меньше. В исследуемых кристаллах группы A_2B_6 при гелиевых температурах характерные длины диффузии порядка 1 мкм. Поэтому, при измерении спектров ФЛ излучение регистрируется из тонкого приповерхностного слоя с характерной толщиной около 1 мкм. Таким образом, латеральное разрешение ~ 1 мкм, определяемое использованной системой регистрации, в сочетании с особенностями рекомбинационного излучения в условиях оптического возбуждения выше края фундаментального поглощения обеспечивают возможность выделения области размером порядка ~ 1 мкм³. Этот объём можно уменьшить, переходя от объёмных кристаллов к тонким полупроводниковым плёнкам или КЯ. Тем не менее, несмотря на удобство КЯ с точки зрения выделения одиночных объектов, важным их недостатком является пространственная изоляция лишь малых фрагментов протяжённых дефектов. По-видимому, именно эта особенность КЯ не позволяет реализовать одиночные излучатели с сильно анизотропными свойствами. Поэтому далее в работе отдельно рассматривалось три вида объектов – объёмные полупроводники CdZnTe, толстые (~ 5 мкм) пленки CdTe и полупроводниковые КЯ ZnSe/ZnMgSSe. С точки зрения анизотропии свойства протяженных дефектов в толстых пленках и объёмных кристаллах оказались близкими. В то время как для КЯ наблюдалось заметное отличие.

Для характеристики того, происходит ли излучение от одиночного излучателя или ансамбля дефектов в современных исследованиях (например, для NV-центров в алмазе) используется функция автокорреляции фотонов $g^2(\tau)$. Однако, квантовый выход дислокационных излучателей, исследуемых в этой работе, имеет значения на несколько порядков меньше, чем у NV-центров, что делает измерения $g^2(\tau)$ крайне трудоемкими и непродуктивными. Эту проблему удалось решить с помощью так называемых систем с искусственным беспорядком. Примером такой системы может служить твёрдый раствор CdZnTe. Отличительной особенностью твёрдых растворов CdZnTe является заметное неоднородное уширение линий люминесценции ($\sim 3-7$ мэВ) для макроскопического ансамбля дефектов, за счет случайного расположения атомов цинка в ближайшем окружении каждого излучающего дефекта. Данный, эффект существенно облегчает поиск одиночных люминесцентных центров ($\ll 3$ мэВ) с помощью измерений МФЛ.

После обнаружения одиночных излучателей, связанных с дислокациями, в CdZnTe, особый интерес представлял вопрос об точной идентификации дислокаций, ответственных за изолированные излучающие состояния. В частности, было желательно рассмотреть и сравнить оптические свойства квантовых излучателей в образцах, структурные свойства которых уже достаточно полно изучены другими методами. Это было реализовано на основе двух серий плёнок CdTe/Si и CdTe/GaAs. На финальном этапе нами было исследовано, как изменяются свойства одиночных излучателей при переходе к гетероструктурам на примере КЯ ZnSe/ZnMgSSe.

2.2.1. Твёрдый раствор CdZnTe с низким содержанием Zn

Монокристаллические пластины $\text{Cd}_{0.95}\text{Zn}_{0.05}\text{Te}$ вырезались из слитка, выращенного с помощью вертикальной направленной кристаллизации методом Бриджмена в ОАО «Гиредмет». Концентрация фоновых примесей, оцененная на основе масс спектроскопического анализа фрагментов слитка, находилась на уровне $10^{15}\text{-}10^{16}\text{ см}^{-3}$ [79]. После химико-механической обработки и предварительной характеристики [79], для исследований была отобрана пластина (1 1 -1), содержащая микродвойник, ограниченный двумя плоскостями (1 1 1). Наиболее интересные результаты были получены при измерении люминесценции из области выхода тонкого $\sim 183\text{ мкм}$ слоя двойника на поверхность, см. рис. 16. Именно эти результаты будут обсуждаться далее. За счет разворота решетки в двойниковом фрагменте область его выхода на поверхность соответствует плоскости (1 1 -5), см. схему на рис. 21.



Рис. 21. Кристаллографическая структура образца (слева). Изображение криогенной вставки с микрообъективом и образцом (справа).

Свойства CdZnTe с содержанием цинка 5% достаточно близки к свойствам чистого CdTe. В то же время, из-за наличия Zn, в среднем на каждые 20 элементарных ячеек, приходится короткодействующий отталкивающий (и для электронов, и для дырок) потенциал. Поэтому свойства сравнительно мелких электронных состояний будут демонстрировать заметные

флуктуации. Как следствие, будет наблюдаться неоднородное уширение линий примесно-дефектной люминесценции для любого макроскопического ансамбля дефектов [80]. Размер флуктуаций сравнительно не велик (~ 3 мэВ) для рыхлых состояний большого размера, таких как слабосвязанные экситоны. Это связано с тем, что на них приходится ~ 1000 элементарных ячеек. Для более локализованных состояний, например, образованных примесями Ag_{Cd} и Cu_{Cd} , масштаб флуктуаций возрастает до $\sim 7-10$ мэВ [81]. Заметное неоднородное уширение существенно облегчает поиск одиночных излучателей с помощью измерений МФЛ: признаком одиночного излучателя является малая (существенно меньшая ~ 3 мэВ) ширина линии излучения. Очевидно, что наблюдение такой линии невозможно для макроскопического ансамбля дефектов. В данной работе эта особенность твердых растворов CdZnTe сыграла решающую роль при отождествлении связанных с дислокациями узких пиков с отдельными люминесцентными центрами.

В кубической гранецентрированной решетке полные и частичные дислокации распространяются вдоль направления $[1\ 1\ 0]$ или эквивалентных ему (см. главу 1.3). Ввиду сильной анизотропии электронных состояний, сформированных ядром дислокации следует ожидать поляризации дислокационного излучения в плоскости образованной ядром дислокации и оптической осью, направленной вдоль $[1\ 1\ -5]$, см. рис. 21. Таким образом, при вращении поляризатора в плоскости $(1\ 1\ -5)$ выбираются направления, вдоль которых возможно наблюдение поляризованной МФЛ, связанной с дислокационным ядром.

2.2.2. Релаксированные эпитаксиальные пленки

В работе также исследовались две серии релаксированных пленок CdTe толщиной 5.5 мкм, полученные с помощью молекулярно-пучковой эпитаксии и применяемые в качестве подложек для HgCdTe [82-84]. Гетероэпитаксиальные структуры $\text{CdTe}/\text{Si}(1\ 0\ 3)$ и $\text{CdTe}/\text{GaAs}(1\ 0\ 3)$ были выращены в многокамерной сверхвысоковакуумной установке «Обь» для молекулярно-лучевой эпитаксии [85] с использованием разработанного технологического процесса, подробно описанного в [86]. Рост производился в Институте физики полупроводников им. А.В. Ржанова СО РАН. Дифракция отраженных электронов высоких энергий (RHEED) и одноволновая эллипсометрия (длина волны $\lambda=632.8$ нм) использовались для *in situ* мониторинга предэпитаксиальной подготовки и роста. В качестве подложек применялись имеющиеся в продаже пластины кремния р-типа, легированные бором (удельное сопротивление $\rho\sim 10$ Ом·см) или полуизолирующие пластины GaAs (удельное сопротивление $\rho\sim 1$ МОм·см) диаметром 76.2 мм, ориентированные вдоль плоскости $(1\ 0\ 3)$.

Буферный слой ZnTe толщиной 20-30 нм использовался для улучшения кристаллического качества пленок. В пленках были обнаружены скользящие дислокации с плотностью 10^6-10^7 см $^{-2}$

¹. В случае подложки CdTe/Si анализ с помощью СПЭМ показал заметную концентрацию дефектов упаковки [86,87]. Было продемонстрировано, что дефекты упаковки лежат в плоскостях, пересекающих поверхность под углом 68.58° и растущих от буферного слоя. Эти дефекты упаковки можно наблюдать на поверхности слоев CdHgTe после селективного травления, см. рис. 22.

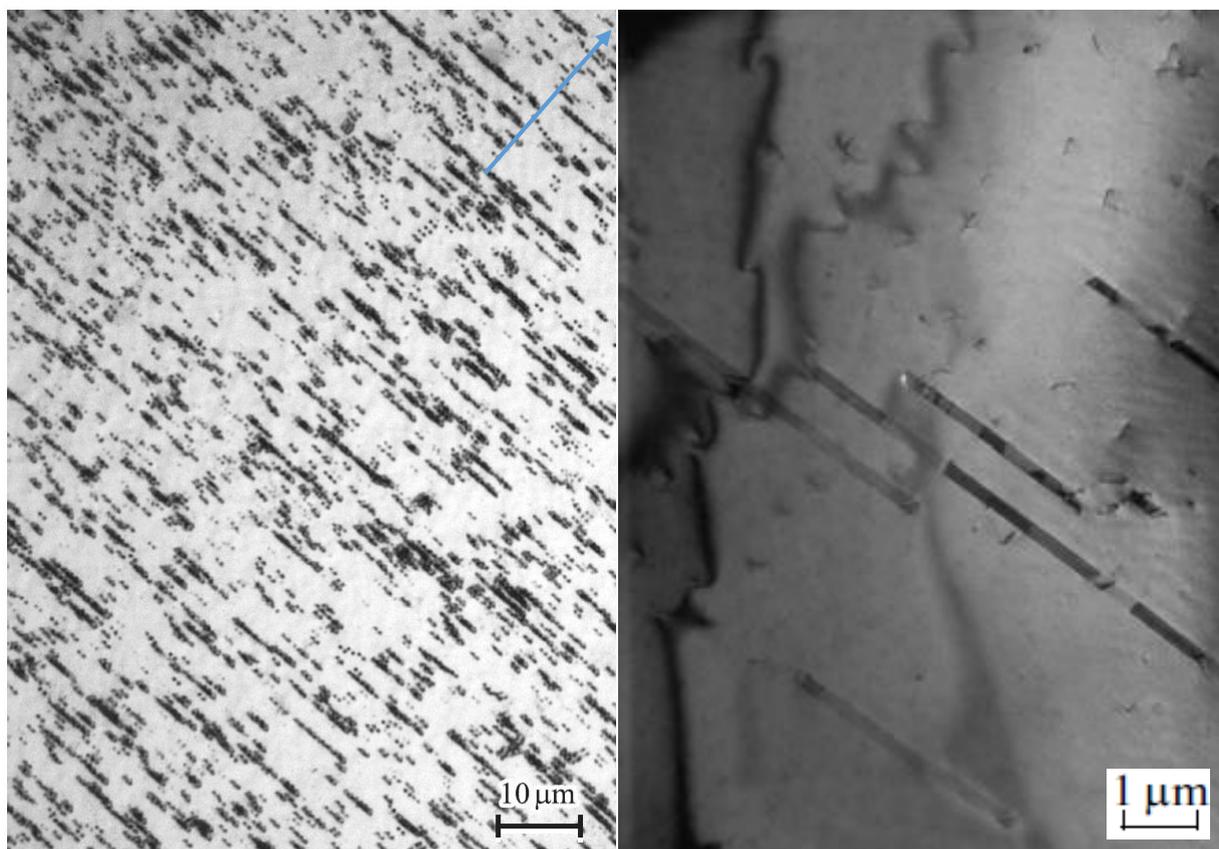


Рис. 22. (а) Изображение дефектов упаковки в гетероструктурах CdHgTe/CdTe/ZnTe/Si(103) после селективного травления, полученное методом оптической микроскопии [86]. Стрелка отмечает проекцию направления $[-111]$ на плоскость (103). (б) Дефекты упаковки в гетероструктуре CdHgTe/CdTe/ZnTe/Si(103), обнаруженные с помощью СПЭМ.

Сравнение картин травления с СПЭМ-изображениями позволило установить соответствие между формой ямок травления и типом дефектов в пленках HgCdTe. Установлено, что дефекты упаковки проявляются после селективного травления в виде параллельных прямых линий (см. рис. 22). Возможность выявления дефектов упаковки методом селективного травления позволяет оперативно получать информацию о плотности, кристаллографии и характере распределения дефектов упаковки по поверхности пластины [86,87]. В случае CdTe/GaAs, выделенная система дефектов упаковки не наблюдалась.

Как следует из параграфа 1.3.2 присутствие выделенной системы хорошо ориентированных дефектов упаковки в CdTe/Si однозначно указывает на существование в образце системы хорошо ориентированных частичных дислокаций Шокли. Более того,

ориентация распространения дислокаций должна быть привязана к плоскостям дефектов упаковки. Таким образом, в CdTe/Si присутствовала система протяжённых дефектов, одиночные излучатели с участием которых должны уверенно регистрироваться с помощью нашей установки. Поэтому оставалось только определить их оптические свойства и сопоставить с известными структурными характеристиками.

2.2.3. Квантовые ямы ZnSe/ZnMgSSe

В нашем распоряжении имелось несколько серий образцов с КЯ ZnSe/ZnMgSSe/GaAs выращенных либо с помощью молекулярно-пучковой эпитаксии (Институт им. Иоффе, группа С.В. Иванова) либо с помощью моэгидридной эпитаксии (НТО «ИРЭ-Полус»).

Для детальных исследований был отобран образец, с широкой ZnSe КЯ толщиной 20 нм, размещённой между двумя барьерными слоями $Zn_{0.84}Mg_{0.16}S_{0.12}Se_{0.88}$ толщиной 100 нм. В нижней и верхней частях гетероструктуры размещались защитные слои ZnSe толщиной 2 нм. Данная структура была выращена с помощью молекулярно-пучковой эпитаксии на подложке GaAs:Si с электронной проводимостью. В отобранной структуре, несмотря на отсутствие заметных признаков релаксации, возможно образование протяжённых дефектов в барьерных слоях. Эти дефекты представляют собой полупетли или частичные дислокации, скользящие с поверхности структуры вглубь и пересекающие КЯ.

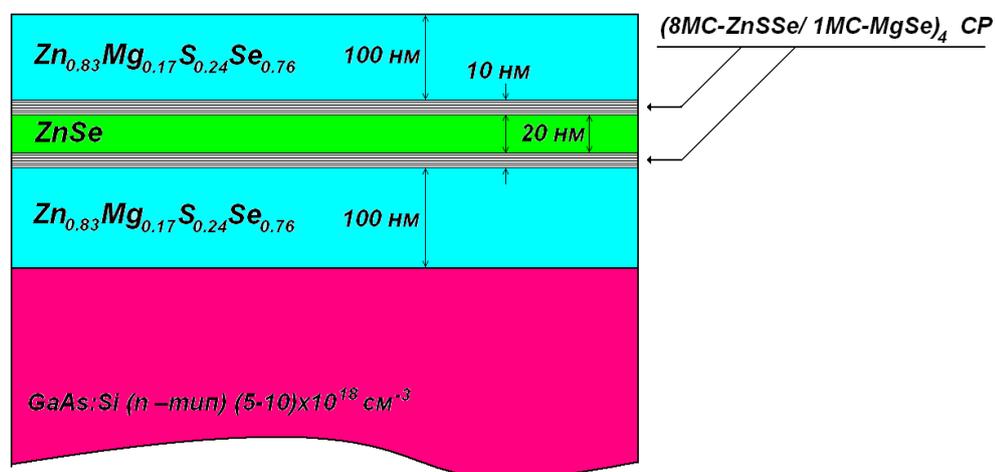


Рис. 23. Структура образца Zn(Mg)SSe/GaAs.

Стоит отметить, что с точки зрения излучения дефектов еще одно отличие КЯ от напряженной пленки ZnSe состоит в наличии интерфейсов, роль которых уменьшается с увеличением толщины КЯ. В частности, интерфейсный потенциал должен выталкивать мелкие уровни примесей и дефектов, расположенных вблизи ZnMgSSe слоев, что может приводить к дополнительному высокочастотному размытию линий излучения [88]. Тем не менее, по нашим оценкам, данные эффекты второстепенны для КЯ толщиной 20 нм, поэтому примесно-дефектное

излучение можно приближенно описывать в рамках представлений о напряженных пленках ZnSe/GaAs.

Как уже отмечалось выше, сравнительно небольшая толщина слоя ZnSe позволяет заметно уменьшить размер ансамбля дефектов, которые дают вклад в спектр излучения. При типичной концентрации фоновых примесей на уровне 10^{15} см^{-3} и объеме анализируемой области $\sim 1 \text{ мкм} \times 1 \text{ мкм} \times 0.02 \text{ мкм}$ ($\sim 2 \cdot 10^{-14} \text{ см}^3$), вклад в спектр излучения одновременно дают несколько десятков дефектов. Данная оценка исключает систематизированное наблюдение одиночного точечного дефекта, связанного с примесью замещения даже в случае КЯ. Тем не менее, из-за заметного удаления дефектов друг от друга в условиях эксперимента, наряду с дислокациями, возможно выделение одиночной ДАП или других статистически редких образований, которые возникают при взаимодействии дефектов. Как уже отмечалось выше, при концентрации примесей 10^{15} см^{-3} , среднее расстояние между ними $\sim 63 \text{ нм}$, а вероятность двум дефектам находится на расстоянии менее 10 нм составляет приблизительно 0.04% . Из этих оценок следует, что в объеме размером $12.5 \text{ мкм} \times 1 \text{ мкм} \times 0.02 \text{ мкм}$, в среднем, содержится одна ДАП с расстоянием между донором и акцептором менее 10 нм . То есть, пространственное разрешение используемого метода вполне достаточно для выделения объектов такого типа.

Из-за заметного перекрытия волновых функций донора и акцептора именно при расстоянии $\sim 10 \text{ нм}$ (или менее) ДАП формирует излучающее состояние, характеризующееся значительной силой осциллятора. При расстоянии между донором и акцептором $R_{DA} = 10 \text{ нм}$ величина кулоновского взаимодействия между донором и акцептором в ZnSe $e^2/4\pi\epsilon_0\epsilon R_{DA} \sim 17 \text{ мэВ}$, поэтому спектральное положение таких излучателей $\hbar\omega = E_G - E_A - E_D + e^2/4\pi\epsilon_0\epsilon R_{DA}$ определяется энергией основного состояния акцептора E_A ($E_D \sim 25\text{-}29 \text{ мэВ}$ – энергия основного состояния водородоподобных доноров в ZnSe).

Как следует из качественных рассуждений и полученных нами экспериментальных данных, основное отличие одиночных люминесцентных центров, связанных с дислокациями в КЯ и в объемном полупроводнике, состоит в разных механизмах формирования излучающих состояний. Вследствие распространения дислокаций вдоль направления $[1\ 1\ 0]$ или аналогичных ему они могут пересекать плоскость КЯ только под углом 45° . Это означает, что потенциал КЯ вырезает из ядра дислокации фрагмент размером не более $\sim 29 \text{ нм}$, который может сформировать излучающее состояние. Очевидно, что в КЯ с высокими барьерами (именно такая ситуация реализуется в отобранной структуре) интерфейсный потенциал приведет к дополнительному сжатию состояния сформированного ядром дислокации. Таким образом, протяженный характер состояния будет в значительной степени подавлен, что скажется, в частности, на поляризационных свойствах одиночного излучателя, сформированного дислокацией. Данный качественный вывод согласуется с очень слабой поляризацией большинства излучателей

обнаруженных нами в КЯ. Поэтому далее поляризационные эффекты применительно к КЯ обсуждаться не будут.

ГЛАВА 3. ОБНАРУЖЕНИЕ ОДИНОЧНЫХ ИЗЛУЧАТЕЛЕЙ, СВЯЗАННЫХ С ДИСЛОКАЦИЯМИ, В ТВЁРДЫХ РАСТВОРАХ CdZnTe И ПЛЁНКАХ CdTe

3.1 Одиночные излучатели, связанные с протяжёнными дефектами в полупроводниковом твёрдом растворе CdZnTe

3.1.1 Характеристика образца

Как следует из параграфа 2.1.3 про описание образца CdZnTe, твёрдые растворы являются удобной средой для поиска одиночных изолированных излучателей, связанных с протяжёнными дефектами из-за неоднородного уширения линий ансамблевого излучения вследствие распределения атомов цинка вблизи дефектов. Поэтому представляется логичным начать исследование с этого образца. Первые убедительные признаки существования именно отдельных излучателей были найдены именно в CdZnTe.

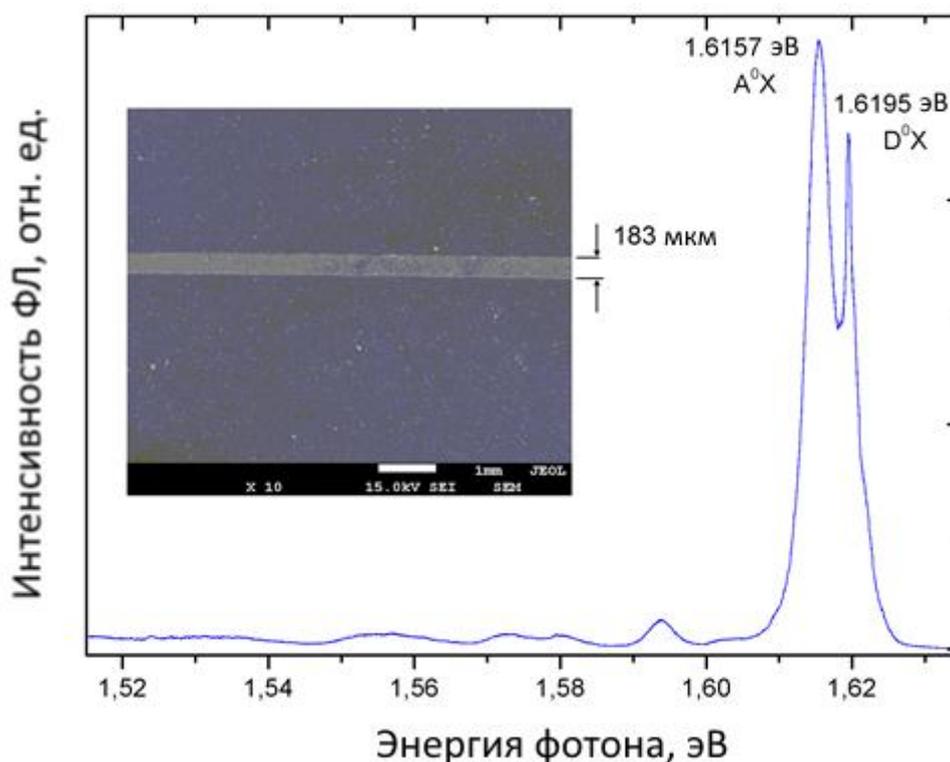


Рис. 24. Спектры ФЛ фрагмента двойника записанного вблизи края поглощения при 5 К. На вставке приведено СПЭМ-изображение двойника на поверхности образца.

Как уже отмечалось выше, наиболее интересные результаты были получены при измерении люминесценции из области выхода тонкого ~ 183 мкм слоя двойника на поверхность,

см. рис. 24. Как видно из рис. 24, в спектре ФЛ микродвойникового фрагмента доминирует экситонное излучение. Это излучение представлено экситонами, связанными на нейтральных акцепторах (A^0X , 1.6157 eV) и нейтральных донорах (D^0X , 1.6195 eV). Спектральное положение линии D^0X позволяет довольно точно измерить сдвиг зоны твердого раствора по отношению к чистому CdTe, который в исследуемом случае составляет ~ 26.5 мэВ. Таким образом, ширина запрещенной зоны в микродвойниковом фрагменте составляет $\sim 1.606 + 0.0265 = 1.6325$ eV. Отметим также, что примесно-дефектный фон, наблюдаемый в длинноволновой части спектра на рис. 24, примерно на порядок слабее экситонного излучения. Выраженное доминирование экситонного излучения указывает на сравнительно небольшую концентрацию фоновых примесей и собственных точечных дефектов в микродвойниковом фрагменте.

Ввиду анизотропии электронных состояний, сформированных ядром дислокации (см. главу 1.3) следует ожидать поляризации дислокационного излучения в плоскости образованной ядром дислокации и оптической осью, направленной вдоль $[1\ 1\ -5]$. Для наглядности, проекции кристаллографических направлений $[1\ 1\ 0]$, $[1\ 0\ 1]$, $[0\ 1\ 1]$ (или эквивалентных им) на плоскость $(1\ 1\ -5)$ приведены на рис. 25.

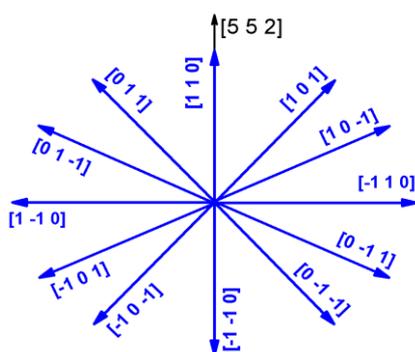


Рис. 25. Проекция группы направлений $\{[1\ 1\ 0], [1\ 0\ 1], [0\ 1\ 1]\}$ на поверхность двойника $(1\ 1\ -5)$.

3.1.2 Излучатели «первого типа»

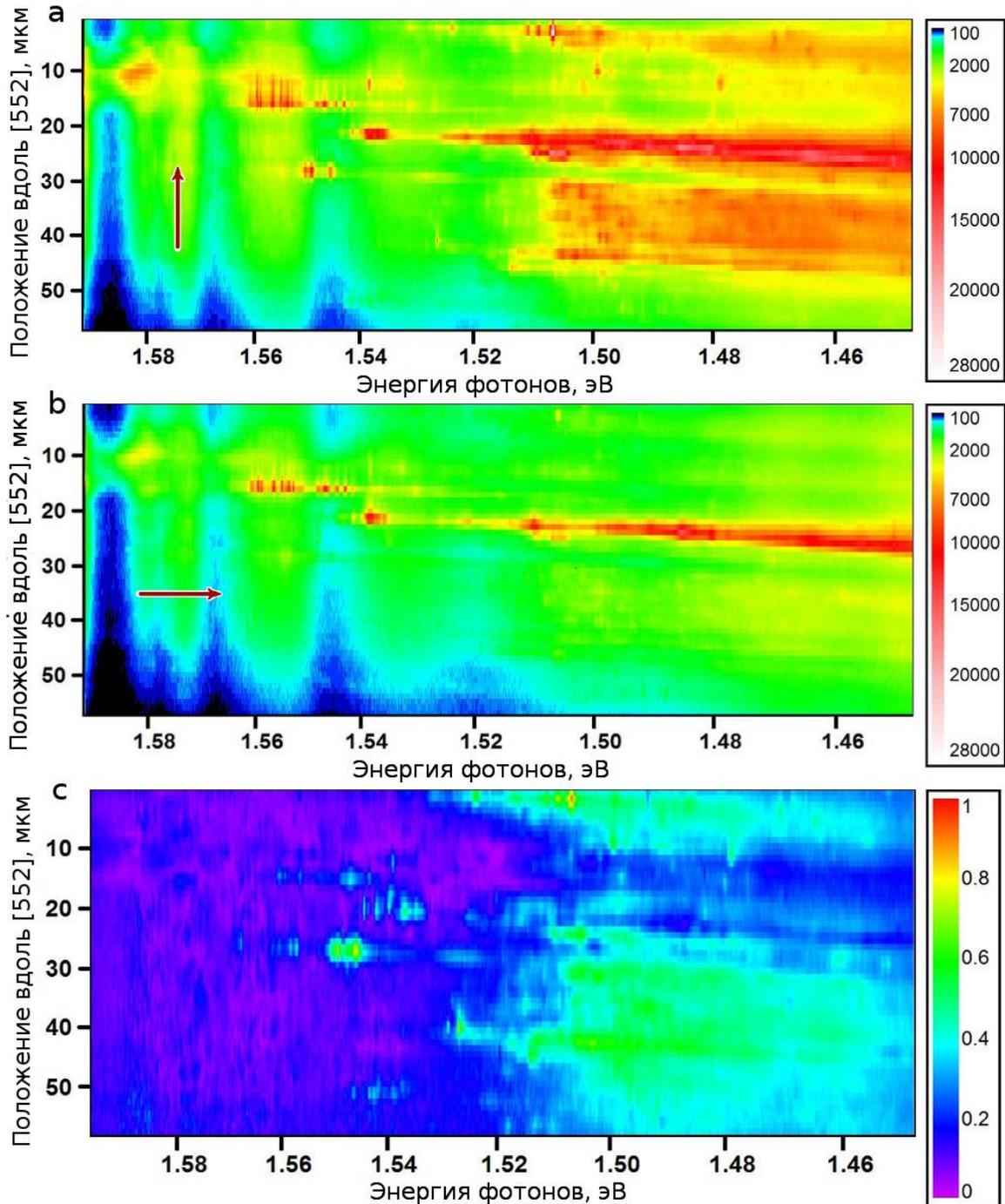


Рис. 26. (a,b) Спектрально разрешённые карты МФЛ записанные для двух различных (ортогональных) поляризацій (указанных красными стрелками) при температуре 5 К.

(a)– линейная поляризация вдоль направления $[5\ 5\ 2]$. В этом случае плоскость поляризации включает ядра дислокаций, ориентированных вдоль $[1\ 1\ 0]$. Карта (b) была получена для линейной поляризации вдоль $[-1\ 1\ 0]$. (c) показывает степень поляризации (ρ) для карт МФЛ на рис. a, b.

В чистом CdTe известная полоса дислокационного излучения (Y) располагается в районе 1.47 эВ [68]. На основе существующих представлений о электронных состояниях,

сформированных дислокациями в CdTe [89], следует ожидать, что в твердых растворах CdZnTe с малым содержанием цинка Υ линия будет смещаться в коротковолновую область на величину, приблизительно соответствующую изменению ширины запрещенной зоны. Таким образом, в исследуемом образце появления дислокационного излучения следует ожидать в районе $1.47 \text{ эВ} + 0.0265 \text{ эВ} = 1.4965 \text{ эВ}$. Как видно из карты МФЛ на рис. 26а, при энергиях кванта близких к 1.4965 эВ регистрируется структурированный сигнал МФЛ, заметная часть которого исчезает при повороте поляризатора на 90° (рис. 26б). Основная часть этого фона формируется из узких пиков, отчетливо различимых на фоне типичного для CdZnTe примесно-дефектного излучения. Для большинства пиков такого типа ширина линии излучения (размер по оси абсцисс на карте МФЛ) заметно меньше 1 мэВ . Кроме того, их пространственный размер (размер по оси ординат на карте МФЛ), как правило, определяется разрешением установки или близок к нему. Это означает, что в подавляющем большинстве случаев каждый из пиков в районе $\sim 1.50 \text{ эВ}$ формируется одиночным излучающим дефектом. В противном случае – при отождествлении излучателя с ансамблем дефектов, следовало бы ожидать заметного неоднородного уширения линии излучения характерного для твердых растворов.

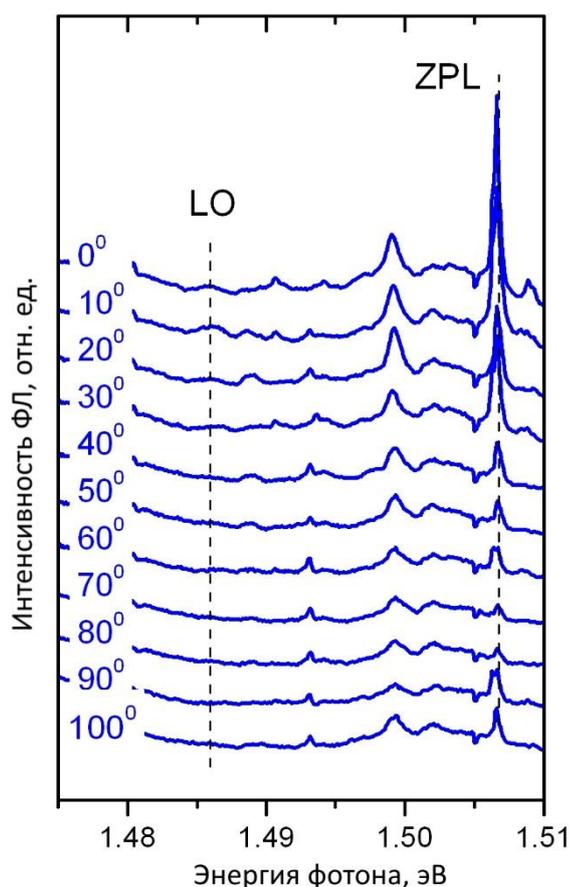


Рис. 27. Спектр МФЛ соответствующий яркой точке ($\sim 3 \text{ мкм}$ ниже верхней границы) на рис. 26а на $\sim 1.506 \text{ эВ}$ снятый для нескольких поляризаций. Угол 0° соответствует направлению оси поляризатора [5 5 2].

Рис. 27 иллюстрирует разрешенные по поляризации спектры для области микронного размера расположенной на ~ 3 мкм ниже верхней границы карты сигнала МФЛ на рис. 26 а,b. Как видно из рис. 27 для одиночного излучателя в районе 1.50 эВ регистрируется фонное повторение, сдвинутое от бесфонной линии на ~ 21 мэВ. Данная величина соответствует энергии продольного оптического (LO) фона в кристаллах CdZnTe с малым содержанием цинка, и доказывает связь излучателей с решеткой. При этом соотношение интенсивностей между первым фонным LO повторением и бесфонной линией (фактор Хуанга-Рис) $s \sim 0.1$ не характерно для состояний, сформированных точечными дефектами [81]. Так же, из рис. 27 следует, что бесфонная линия излучения и ее фонное повторение поляризованы в плоскости (1 -1 0). Степень поляризации, определенная как максимальная величина соотношения между разностью и суммой двух ортогонально поляризованных компонент $\rho = (I_{\text{MAX}} - I_{\text{MIN}}) / (I_{\text{MAX}} + I_{\text{MIN}})$, составляет приблизительно 0.9. То есть, наблюдается поляризация близкая к линейной в плоскости содержащей направление [1 1 0].

Таким образом, совокупность свойств излучателя, спектры которого приведены на рис. 27, позволяет отождествить его с излучением ядра полной или частичной дислокации, распространяющейся вдоль направления [1 1 0]. Отметим, что для излучателя на рис. 27 (и других подобных излучателей в районе ~ 1.50 эВ) положение и интенсивность бесфонной линии излучения (ZPL) практически не меняются с течением времени.

Рис. 26с иллюстрирует зависимость степени поляризации сигнала МФЛ для карты МФЛ приведенной на рис. 26а,b. Данная зависимость была получена в результате обработки большого набора изображений, аналогичных приведенным на рис. 26а,b, но записанных с малым (10°) шагом по углу поворота поляризатора. Как видно из рис. 26с, каждый из изолированных точечных излучателей в области дислокационного излучения имеет заметную степень линейной поляризации, что указывает на анизотропный характер соответствующих электронных состояний. Так как поляризованное излучение изолированных объектов накладывается на неполяризованную МФЛ примесно-дефектного фона, данные на рис. 26с представляют собой оценку снизу для степени поляризации ρ . Также, точечные дефекты ответственны, по-видимому, за широкую, слабо поляризованную полосу, наблюдаемую на 22-30 мэВ ниже верхней границы карт сигнала МФЛ. Длинноволновый край этой полосы расположен в районе 1.54 эВ, что приблизительно на 90 мэВ меньше рассчитанной ширины запрещенной зоны. Для точечных дефектов с энергией связи основного состояния ~ 90 мэВ величина электрон-фонной связи сравнительно велика ($s \sim 1$), поэтому появление широкой структурированной полосы ожидаемо для локальных областей кристалла с повышенной концентрацией таких дефектов. Отметим, что

скачки концентрации точечных дефектов могут регистрироваться вблизи микропреципитатов [90].

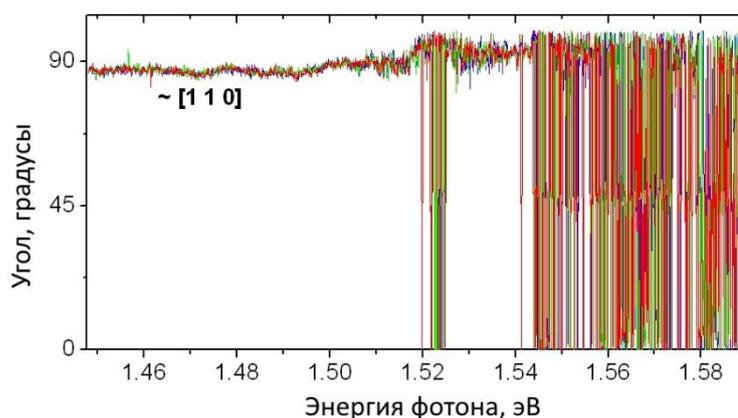


Рис. 28. Спектральная зависимость угла ориентации плоскости поляризации для спектрально разрешённого сигнала МФЛ из области 1×1 мкм расположенной примерно на 52 мкм ниже верхней границы рис. 26а,в. Зелёная, красная и синяя кривые демонстрируют воспроизводимость данных. Угол 0° соответствует направлению $[1 - 1 0]$ на рис. 25, в то время как угол 90° соответствует направлению $[1 1 0]$. Зашумлённые фрагменты кривых возникают из-за отсутствия поляризации у сигнала МФЛ в соответствующих спектральных областях.

За счет отличной от нуля степени линейной поляризации, полученные экспериментальные данные позволяют определить ориентацию плоскости поляризации излучения. Для определения плоскости поляризации измерялась интенсивность излучения в каждой точке на карте сигнала МФЛ как функция угла поворота поляризатора. Шаг по углу поворота составлял 10° . Аппроксимация полученной зависимости соотношением:

$$I(\beta) = I_{MIN} + (I_{MAX} - I_{MIN}) \times \sin^2 \beta \quad (28)$$

позволила определить угол β , при котором прошедшее через поляризатор излучение с заданной энергией кванта имеет максимальную интенсивность. Так как положение поляризатора связано с кристаллографическими осями (см. рис. 25), известный угол β обеспечивает связь плоскости поляризации с кристаллографическими направлениями. Пример расчета спектральной зависимости угла β для области размером $\sim 1 \times 1$ мкм расположенной на расстоянии ~ 52 мкм верхней границы рис. 26а,в приведен на рис. 28. Значение угла $\beta=0^\circ$ соответствует направлению $[1 - 1 0]$, в то время как $\beta=90^\circ$ соответствует направлению $[5 5 2]$. Из рис. 28 следует, что в области дислокационного излучения изолированные излучатели и фоновый сигнал МФЛ поляризованы в плоскости $(1 - 1 0)$ которая содержит направление $[1 1 0]$ – одно из возможных направлений распространения дислокаций в структуре (такое же, как и для излучателя на рис. 27). По мере

смещения в коротковолновую область по отношению к дислокационному излучению степень поляризации падает (рис. 26с) и выделенного направления для плоскости поляризации не регистрируется. На рис. 28 отсутствие поляризации у сигнала МФЛ проявляется в виде биений расчетных значений угла β . Близкая к нулевой степень поляризации (см. коротковолновую часть рис. 26с) и связанное с ней неопределенное значение β (коротковолновая часть рис. 28) соответствуют переходу к области излучения точечных дефектов, для которых анизотропия электронных состояний отсутствует или незначительна. Поведение сигнала МФЛ, качественно аналогичное приведенному на рис. 28, наблюдались нами и в других областях микродвойниковой структуры.

Отметим, что помимо области обычного дислокационного излучения в районе 1.49-1.51 эВ, на рис. 26, 28 поляризованный сигнал МФЛ регистрируются и в более низкоэнергетической области. Для этого сигнала плоскость поляризации в пределах погрешности эксперимента сохраняется и соответствует (1 -1 0). Соответствующие электронные состояния возникают, по-видимому, за счет дополнительной локализации носителей «дефектами» ядра дислокации. Последние могут быть следствием ветвлений и/или изгибов дислокаций, а также результатом взаимодействия дислокации с точечными дефектами.

Кроме того, поляризованный в плоскости (1 -1 0) сигнал МФЛ может возникать и в более коротковолновой части спектров – вплоть до ~ 1.57 эВ. В частности, на рис. 28 наличие поляризации в плоскости близкой к (1 -1 0) хорошо видно для спектрального диапазона ~ 1.525 -1.54 эВ. Особенности электронных состояний, ответственных за данный эффект, будут обсуждаться в следующем разделе.

3.1.3 Излучатели «второго типа»

Из рис. 26, 28 следует что в спектральном диапазоне, расположенном на 30-50 мэВ выше обычной дислокационной люминесценции, также регистрируются изолированные излучатели с заметной степенью линейной поляризации. Поведение бесфононных линий такого излучателя иллюстрирует рис. 29. На данном рисунке приведены разрешенные по поляризации фрагменты спектров люминесценции, соответствующие области микронного размера, которая расположена на ~ 27 мкм ниже верхней границы карт сигнала МФЛ на рис. 26. Для каждой поляризации спектр записан три раза, чтобы проиллюстрировать спектральные биения сигнала МФЛ со временем.

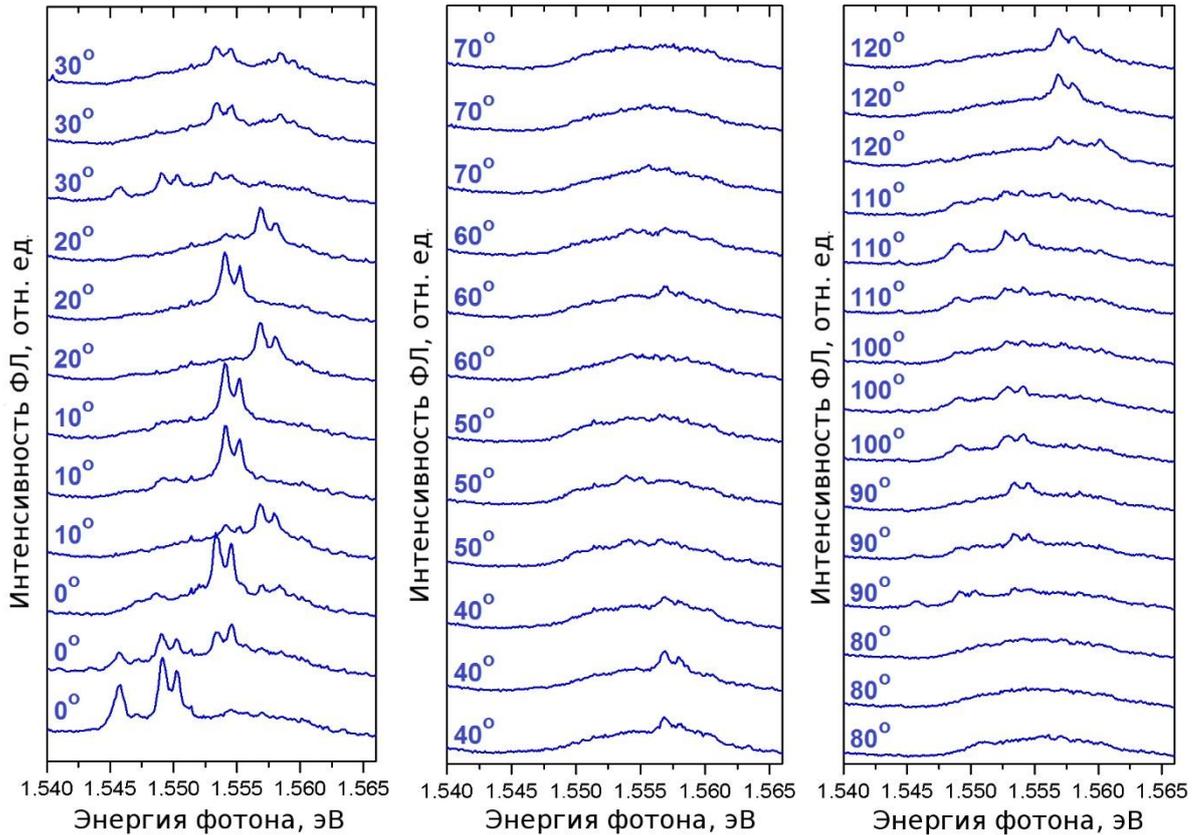


Рис. 29. Спектры МФЛ соответствующие кластеру ярких точек в средней части (примерно на 27 мкм ниже верхней границы) на рис. 26а,б на ~ 1.55 эВ, записанные для различных положений поляризатора. Угол 0° соответствует оси поляризатора ориентированной вдоль направления [5 5 2].

Биение сигнала МФЛ на рис. 29 образует тонкую структуру, компоненты которой, флуктуируя со временем, демонстрируют антикорреляцию. Антикорреляция состоит в том, что появление сигнала МФЛ в виде характерного дублета на какой-либо частоте уменьшает вероятность наблюдения этого дублета на другой частоте, заметно отличающейся от исходной. Антикорреляция компонент тонкой структуры на рис. 29 в сочетании с их малой спектральной шириной (~ 0.5 мэВ), указывают на то что, наблюдаемые узкие пики сформированы одним (квантовым) излучателем, для которого характерно скачкообразное изменение линии излучения с течением времени. Наличие фонованного LO повторения, сдвинутого от бесфонованной линии на ~ 21 мэВ, доказывает связь «мерцающего» излучателя с решеткой CdZnTe, см. рис. 30.

Значительная степень поляризации $\rho \sim 0.1$ для мерцающего сигнала МФЛ на рис. 29 доказывает его связь с сильно анизотропным электронным состоянием. Из этого же рисунка следует, что плоскость поляризации ориентирована приблизительно так же, как и у излучателя на рис. 27. Это следует, в частности, из того что мерцающий сигнал МФЛ максимален при ориентации поляризатора вдоль направления [5 5 2] (угол 0°) и практически полностью пропадает при ориентации поляризатора близкой к [1 -1 0] (угол 90°). Кроме того, как видно из

рис. 30, для мерцающего сигнала характерна низкая величина фактора Хуанга-Рис $s \sim 0.05$. Такое значение s не наблюдается для электронных состояний с энергией связи ~ 80 мэВ сформированных точечными дефектами в CdTe или CdZnTe [79, 81]. Перечисленные особенности указывают на то, что флуктуирующий сигнал МФЛ на рис. 29, 30 связан с протяженным дефектом, лежащим в плоскости (1 -1 0). Очевидно, что наиболее вероятным кандидатом на роль этого дефекта являются различные типы дислокаций, распространяющихся вдоль направления [1 1 0] или эквивалентных.

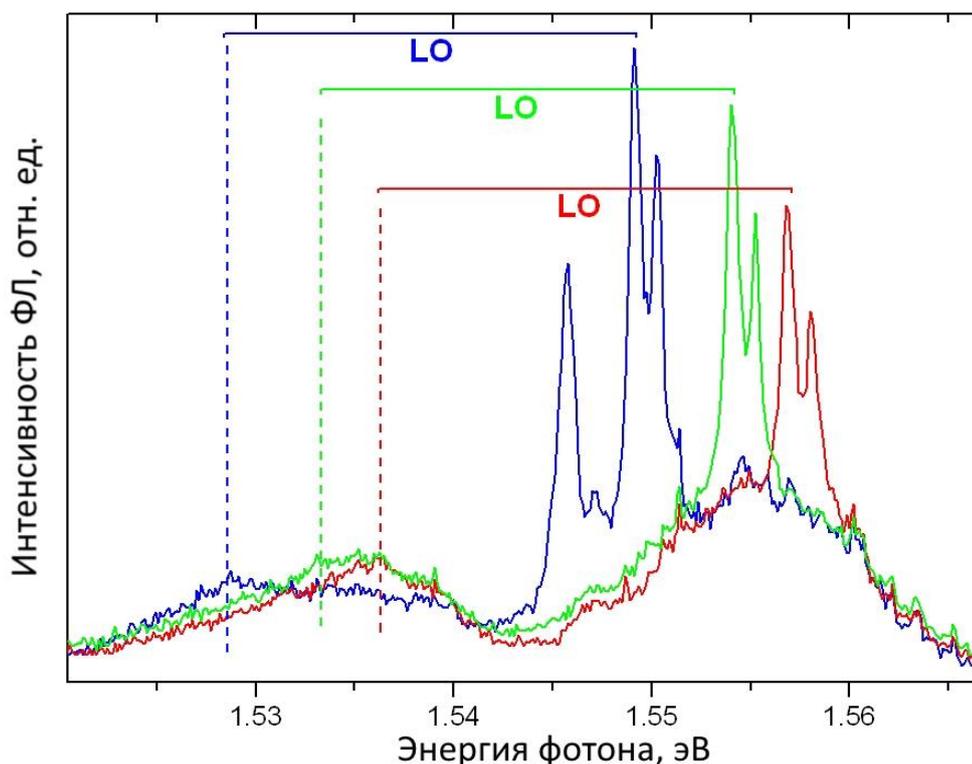


Рис. 30. Пример спектральных биений для бесфонной линии и её LO фонного повторения. Бесфонная линия соответствует люминесцентному центру представленному на рис. 29. Типичная энергия LO фонона в CdTe (~ 21 мэВ) показана на рисунке сплошными линиями.

3.1.4 Модель излучающих состояний

Помимо малой величины фактора Хуанга-Рис и значительной степени линейной поляризации для некоторых из описанных выше излучателей наблюдается аномально высокая интенсивность люминесценции. В частности, для излучателя на рис. 29, интенсивность люминесценции всего лишь в несколько раз меньше интенсивности излучения линий D^0X и A^0X из области микронного размера, в которой этот излучатель расположен, см. нижнюю синюю кривую на рис. 31. Для излучателей первого типа интенсивность люминесценции может быть

еще выше, оказываясь, таким образом, сопоставимой с интегральной интенсивностью ЭПК из области микронного размера, см. верхнюю синюю кривую на рис. 31.

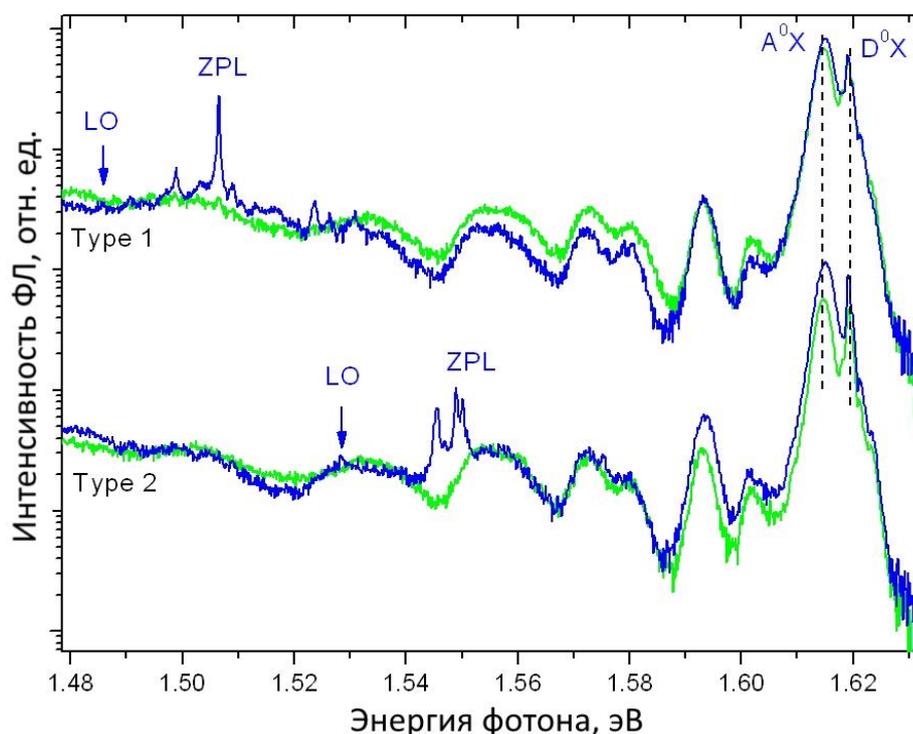


Рис. 31. Спектры МФЛ соответствующие областям расположенных на ~ 27 мкм (нижние кривые) и ~ 3 мкм (верхние кривые) ниже верхней границы на рис. 26 А. Синие кривые записаны при температуре 5 К, зелёные – 10 К.

При концентрации фоновых примесей на уровне 10^{15} - 10^{16} см $^{-3}$ область микронного размера содержит до $\sim 10^3$ - 10^4 примесных центров, значительная часть из которых формирует ЭПК. Это означает, что каждый из двух представленных выше излучателей не может быть описан в рамках представлений о точечных дефектах, особенно с учетом того, что сила осциллятора слабо связанных экситонных состояний уже близка к значению, предельному для точечных дефектов [33].

Высокая интенсивность люминесценции из фрагмента отдельной дислокации может быть приписана эффективному сбору носителей из прилегающего к ней объема кристалла. Подобный сбор был, в частности, экспериментально продемонстрирован в работе [91] на основе измерений пространственной динамики сигнала МФЛ. Помимо эффективного сбора носителей, высокая интенсивность люминесценции указывает на малое излучательное время жизни и, следовательно, большую силу осциллятора, характерную для экситонных состояний. Данное утверждение качественно согласуется с распространенной в литературе точкой зрения о экситонной природе дислокационного излучения в CdTe и родственных соединениях [48].

Еще одной общей чертой излучателей, спектры которых приведены на рис. 27, 29, является их быстрое гашение с ростом температуры, см. рис. 31. Увеличение температуры до 10 К приводит к падению интенсивности люминесценции примерно на порядок для излучателя первого типа и почти полному исчезновению сигнала МФЛ для излучателя второго типа. В рамках предложенной выше модели экситонной люминесценции, температурное тушение может быть объяснено делокализацией экситонов и их движением вдоль дислокации. Так как в наших экспериментах наиболее яркие излучатели обладают наибольшей степенью линейной поляризации и, как правило, наименьшим фактором Хуанга-Рис, можно предположить, что соответствующие состояния формируются «невозмущенной» частью дислокационного ядра, свободной от ветвлений, изгибов или примесно-дефектных включений. Одним из естественных механизмов слабой локализации экситонов в «невозмущенной» части дислокации является неоднородное кулоновское поле, возникающее вследствие заряда дислокационного окружения из облака Котрелла [92]. Увеличение температуры будет приводить к делокализации экситона, его диффузии вдоль дислокационного ядра и последующему безызлучательному распаду в сильно нарушенных областях. Тот факт, что тушение сигнала МФЛ наблюдается уже при температуре ~ 10 К, объясняет сложность наблюдения одиночных излучателей, связанных с дислокациями, с помощью распространенных экспериментов по измерению катодолюминесценции при температурах 70-300 К в многофункциональных электронных микроскопах.

Для соединений со структурой цинковой обманки многообразие различных типов дислокаций, распространяющихся вдоль направления $[1\ 1\ 0]$ или эквивалентных ему [48], исключает однозначную интерпретацию описанных выше излучателей. Тем не менее, заметный спектральный сдвиг 30-50 мэВ между двумя типами излучателей указывает на то, что они сформированы разными типами дислокационных состояний. Данный вывод независимо подтверждается разным поведением сигнала МФЛ со временем. В рамках предложенной выше экситонной модели отсутствие или малая величина биений узкой линии МФЛ для излучателей первого типа указывает на сильную локализацию электрона и дырки ядром дислокации.

Флуктуации спектрального положения линии люминесценции для излучателей второго типа предварительно можно объяснить в рамках представлений о метастабильных состояниях, образующихся при перестроении картины связей в ядре частичных дислокаций. В условиях фотовозбуждения может меняться заселенность дислокационных минизон и, как следствие, положение квазиуровней Ферми для электронов и дырок. Последнее является вероятно основной причиной перестройки оборванных связей в дислокационном ядре, предсказанной в работе [1]. Эта перестройка, в свою очередь должна сказываться на тонкой структуре полос дислокационной ФЛ, которая и наблюдается в экспериментальных спектрах на рис. 29, 30. Следует отметить, что

наблюдение подобных эффектов не представляется возможным при обычных измерениях ФЛ из-за неоднородного уширения рекомбинационных линий, связанных с дислокациями. Тем не менее, при высоком (~ 1 мкм) пространственном разрешении, низких (< 10 К) температуре и плотности возбуждения (< 1 Вт/см²), тонкая структура излучения отдельных дислокационных ядер уверенно регистрируется [93].

3.1.5 Выводы по CdZnTe

Наличие естественного механизма неоднородного уширения линий ансамблевой ФЛ в твёрдых растворах позволило реализовать подход по регистрации одиночных излучателей, связанных с дислокациями, в спектрах МФЛ. На основе измерений низкотемпературной МФЛ с разрешением по поляризации была определена оптическая анизотропия обнаруженных люминесцентных центров.

Возможность работы с одиночными объектами позволила разделить последние на две группы, которые отличаются не только спектральным положением линии излучения, но и характером спектральных биений сигнала люминесценции. Для излучателей первого типа спектральное положение бесфонной линии излучения (ZPL) соответствует обычному (Y-система) дислокационному излучению $\text{Cd}_{0.95}\text{Zn}_{0.05}\text{Te}$, при этом положение и интенсивность ZPL практически не меняются с течением времени. Для излучателей второго типа ZPL расположена на 30-50 мэВ выше обычного дислокационного излучения и подвержена гигантским (~ 10 мэВ) флуктуациям спектрального положения и интенсивности. Для каждого из двух типов излучателей связь с решеткой $\text{Cd}_{0.95}\text{Zn}_{0.05}\text{Te}$ подтверждается наличием фонных (LO) повторений характерных для данного материала. Заметная степень линейной поляризации в плоскости, содержащей направление $[1\ 1\ 0]$, которое соответствует направлению распространения полных или частичных дислокаций, указывает на сильно анизотропный характер соответствующих электронных состояний и подтверждает их связь с дислокациями. Сходства и различия двух обнаруженных типов излучателей объяснены на основе представлений о разных типах экситонных состояний, формирующихся с участием ядра дислокаций, распространяющихся вдоль направления $[1\ 1\ 0]$.

3.2 Идентификация одиночных излучателей, связанных с протяжёнными дефектами, в плёнках CdTe/Si и CdTe/GaAs

3.2.1 Характеризация CdTe/Si и CdTe/GaAs с помощью фотолюминесценции

Несмотря на успешное обнаружение одиночных излучателей, связанных с дислокациями, в твёрдых растворах CdZnTe, для их однозначной интерпретации недостаточно экспериментальных данных. Для уверенной интерпретации необходимы образцы, в которых доминируют определенные типы протяжённых дефектов. В качестве таких образцов были выбраны плёнки CdTe на подложках из арсенида галлия и кремния.

Как уже обсуждалось в параграфе 2.1.5, основным отличием плёнок CdTe/Si от CdTe/GaAs состояло в наличие выделенной системе хорошо ориентированных дефектов упаковки. Как следует из главы 1.3, наличие дефектов упаковки неизбежно сопутствует существование частичных дислокаций на их краях. Кроме того, направление распространения дислокаций будет совпадать с направлением распространения дефектов упаковки. Таким образом, в плёнке CdTe/Si будут присутствовать хорошо ориентированные частичные дислокации Шокли. В плёнке CdTe/GaAs не ожидается присутствия выделенной ориентации у частичных дислокаций, но остальные свойства пленки близки к таковым для CdTe/Si.

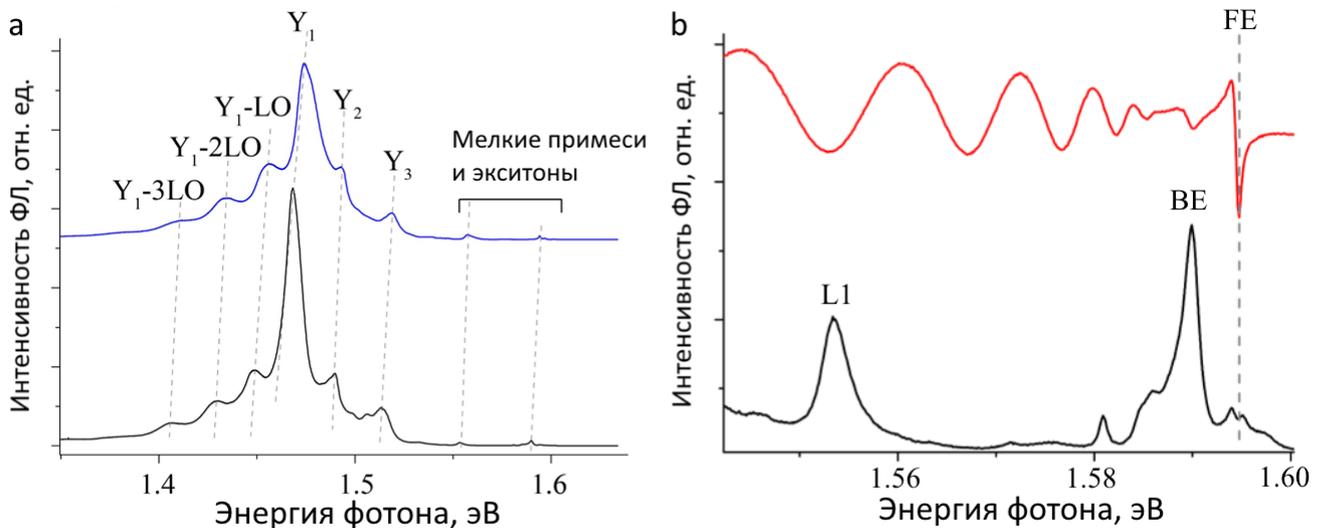


Рис. 32. а). Спектры ФЛ для пленки CdTe/GaAs (синяя кривая) и CdTe/Si (чёрная кривая) записанные при температуре 5 К. б). Спектр ФЛ (чёрная кривая) и отражения (красная кривая) для CdTe/Si вблизи края фундаментального поглощения при температуре 5 К.

Нижняя кривая на рис. 32а иллюстрирует обзорные спектры ФЛ пленок CdTe/Si и CdTe/GaAs. В спектре доминирует относительно узкая линия (Y_1 , ~ 1.47 eV), для которой регистрируются фоновые повторения с участием продольных оптических (LO) фононов CdTe. В литературе данная линия приписывается излучению частичных 90° дислокаций Шокли [74,77]. На коротковолновом крыле линии Y_1 присутствуют два дополнительных пика Y_2 (1.490 eV) и Y_3

(1.513 eV), природа которых также связана с дислокациями. Качественное сходство спектров ФЛ на рис. 32а указывает на одинаковую природу люминесцирующих протяженных дефектов.

Чёрная кривая на рис. 32b иллюстрирует типичный спектр низкотемпературной ФЛ записанный вблизи дна экситонной зоны пленки CdTe/Si. Коротковолновая линия с максимумом на 1.595 эВ соответствует излучению свободных экситонов. Данная интерпретация подтверждается наличием ярко выраженного резонанса в спектре отражения (красная кривая на рис. 32b). Отсутствие заметного расщепления у экситонного резонанса указывает на то что пленка релаксированна. Осцилляции, наблюдаемые в длинноволновой части спектра отражения, возникают за счет интерференции в плёнке CdTe. Наиболее яркая линия в спектре излучения на рис. 32b, а также особенности, наблюдаемые на ее длинноволновом крыле (1.57-1.58 эВ), определяются люминесценцией связанных экситонов. Сравнительно интенсивный пик в районе ~1.555 эВ, соответствует излучению мелких акцепторов с энергией основного состояния ~50 мэВ. Основные отличия между плёнками CdTe/Si и CdTe/GaAs состоят в том, что (1) для пленки CdTe/GaAs все линии, включая Y-полосы, в среднем, сдвинуты на ~6.4 мэВ в коротковолновую область по отношению к тем же линиям в спектрах пленок CdTe/Si; (2) для пленки CdTe/GaAs наблюдается качественно иной набор линий излучения мелких ЭПК, расположенных вблизи дна экситонной зоны. Синий сдвиг указывает на увеличение ширины запрещенной зоны вызванное изменением встроенных напряжений. Перестройка излучения ЭПК связана с разным составом фоновых примесей в пленках CdTe/Si и CdTe/GaAs. В целом, спектры ФЛ на рис. 32, типичны для релаксированных плёнок CdTe.

3.2.2 Одиночные излучатели в CdTe/Si и CdTe/GaAs

Нижние кривые на рис. 33а,с иллюстрируют фрагменты спектров низкотемпературной МФЛ CdTe/Si пленки, записанные в спектральном диапазоне, соответствующем Y₁ линии. Данные спектры, полученные из области ~1×1 мкм при плотностях возбуждения ~1 Вт/см², типичны для обычной дислокационной ФЛ CdTe. Качественно иная картина наблюдается при уменьшении плотности мощности возбуждения до ~0.1 Вт/см². В спектрах МФЛ регистрируются узкие (с полушириной линии ~0.5 мэВ и менее) линии с максимумами интенсивности в районе ~1.465 эВ и ~1.507 эВ (верхние кривые на рис 33а,с, соответственно). Связь соответствующих излучателей с кристаллической решёткой CdTe подтверждается наличием фонных повторений, сдвинутых на энергию продольного оптического (LO) фонона CdTe (21 мэВ) от бесфонной (ZPL) линии. На пространственных картах сигнала МФЛ данные излучатели выглядят как яркие точки, размер которых определяется пространственным разрешением установки (рис. 33b,d). Описанная совокупность свойств излучателей на рис. 33а,b указывают на то что они сформированы отдельным дефектом, для которого исключено неоднородное

уширение линии. Отметим, что типичные ширины линий дислокационного излучения, для макроскопического ансамбля дефектов в CdTe составляют 5-10 мэВ и более [94].

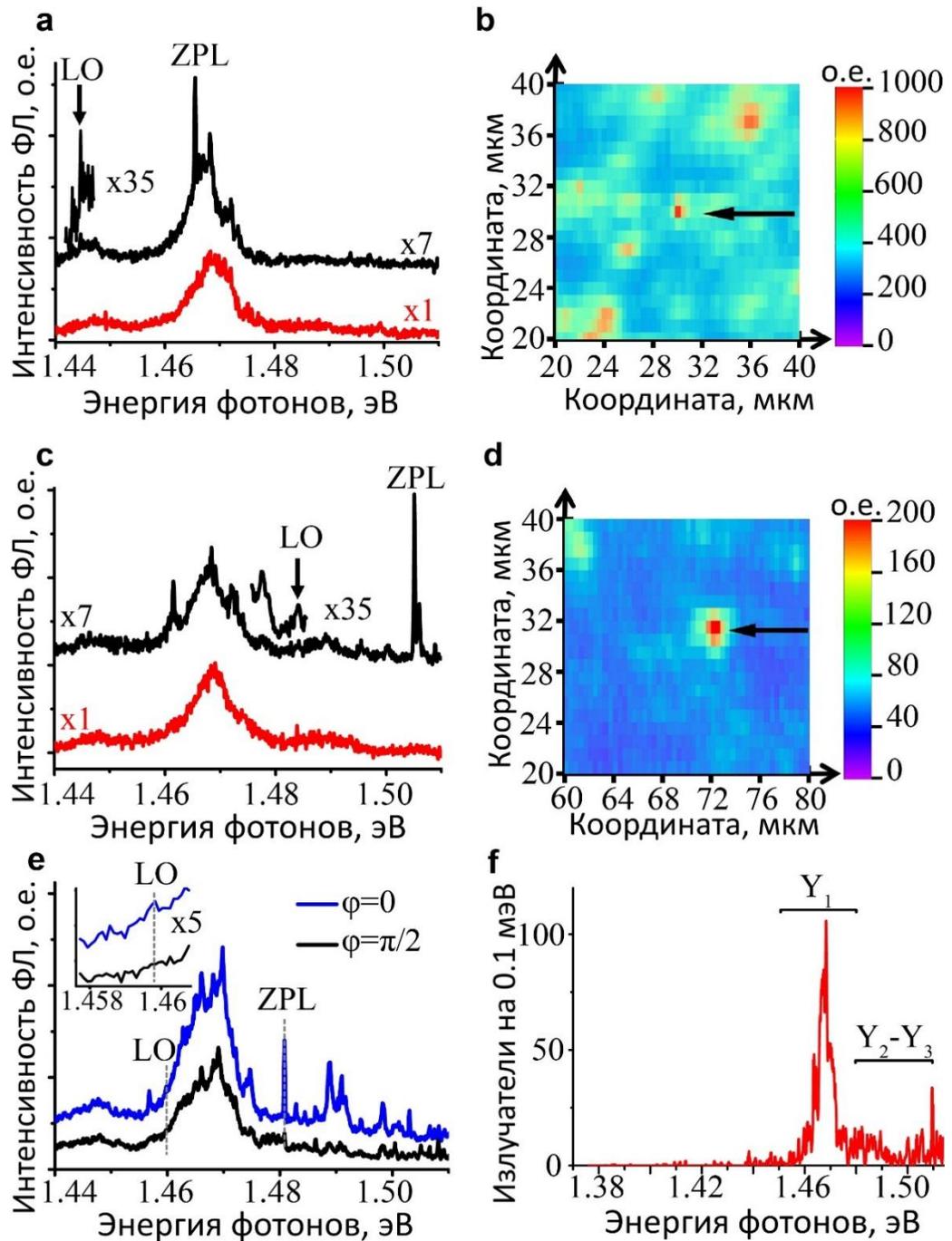


Рис. 33. Примеры изолированных излучателей соответствующих Y_1 линии (a,b) и Y_2 линии (c,d) в пленке CdTe/Si. Спектры МФЛ на панелях (a,c) получены при плотностях возбуждения 1 Вт/см^2 (красные кривые) и 0.1 Вт/см^2 (синие кривые) из областей размером $1 \times 1 \text{ мкм}$. Карты сигнала МФЛ на панелях (b,c) отвечают спектральным диапазонам 1.465-1.466 эВ и 1.505-1.506 эВ. Пример изменения спектра излучателя, соответствующего Y_1 линии при повороте поляризатора на 90° (e). Спектральная статистика распределения излучателей для пленки CdTe/Si (f). Температура 5 K для всех измерений.

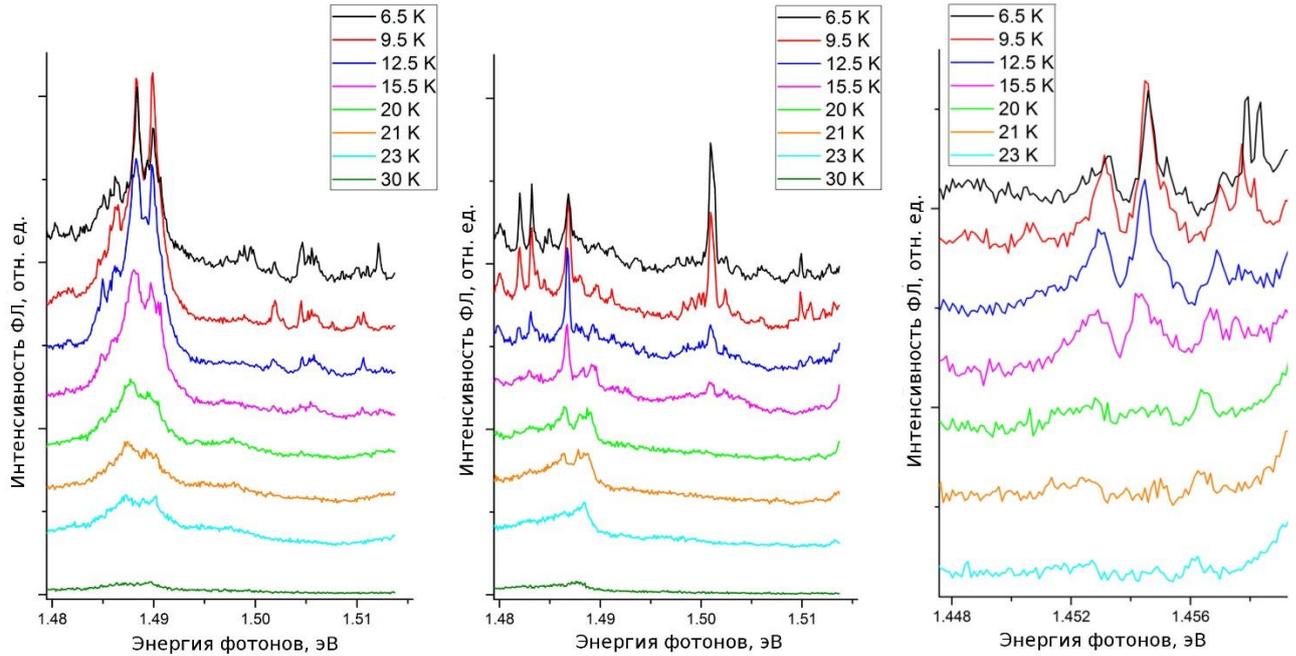


Рис. 34. Примеры температурной зависимости спектров МФЛ CdTe/Si при плотности возбуждения $0.04 \sim \text{Вт}/\text{см}^2$. Независимо от материала и выбранной области на поверхности образца, наблюдается быстрое тушение узких линий с увеличением температуры.

Как отмечалось выше, малая величина для отношения интенсивностей бесфононной линии (ZPL) её фононного повторения (фактор Хуанга-Рис $s < 0.1$) характерна для излучающих состояний, которые охватывают много элементарных ячеек [42]. Наряду со слабой связью излучающего состояния с решеткой, обнаруженные точечные излучатели демонстрируют высокую $>1:10$ степень линейной поляризации, см рис. 33е. Столь высокая степень линейной поляризации, также нехарактерная для люминесценции точечных дефектов, типична для дислокационного излучения за счет сильной анизотропии соответствующих электронных состояний [74]. Таким образом, излучатели, спектры МФЛ которых показаны на рис. 33а,с формируются с участием дислокации, причем анизотропное излучающее состояние охватывает много элементарных ячеек. К наиболее вероятному механизму образования излучателей на рис. 33а,с следует отнести слабую локализацию экситона на невозмущенном (свободном от изгибов, ветвлений, примесных включений) фрагменте ядра дислокации. Как и в случае CdZnTe естественной причиной слабой локализации являются флуктуации электрического поля, вызванные примесно-дефектным окружением дислокации. Отметим, что наличие слабой локализации подтверждается исчезновением точечных излучателей с увеличением температуры до 30 К (рис. 34). Как видно из рисунка, появление пиков с их последующим ростом регистрируется при снижении температуры до ~ 20 К. Подобное поведение характерно для связанных экситонов с энергией связи несколько мэВ. Следует отметить, что соответствующая энергия связи заметно меньше энергии связи электрона и дырки в дислокационном экситоне [95].

Именно такого поведения следует ожидать вследствие тепловой делокализации слабо связанного экситона с последующей его диффузией и безызлучательным распадом в сильно нарушенных областях дислокационного ядра.

Исчезновение точечных излучателей, наблюдаемое на рис. 33 с увеличением плотности мощности возбуждения, качественно схоже с переходом от экситонного излучения к излучению плотной электронно-дырочной плазмы в квантовых проволоках [96]. Подробнее этот эффект будет обсуждаться в главе 4.1.

Таким образом, описанные свойства (спектральное положение, малая ширина линии, значительная степень линейной поляризации, слабая связь с решеткой) ярких точечных излучателей, наблюдаемых в спектрах низкотемпературной МФЛ при уменьшении плотности мощности возбуждения, указывают на связь каждого такого излучателя со слабо возмущённым фрагментом ядра отдельной дислокации. Отбор и последующий статистический анализ таких излучателей интересен с точки зрения восстановления структуры протяженных дефектов. За счет сравнительно небольшой глубины проникновения излучения с длиной волны 472 нм в CdTe данный анализ отражает структуру верхней части пленок, расположенную вдали от CdTe/Si или CdTe/GaAs интерфейсов. Статистика спектрального распределения излучателей для области размером 100×100 мкм показана на рис. 33F. Как видно из рис. 33, хорошо выраженную линию формируют только излучатели, соответствующие Y_1 полосе на рис. 32.

3.2.3 Идентификация состояний, ответственных за одиночные излучатели, в CdTe/Si и CdTe/GaAs

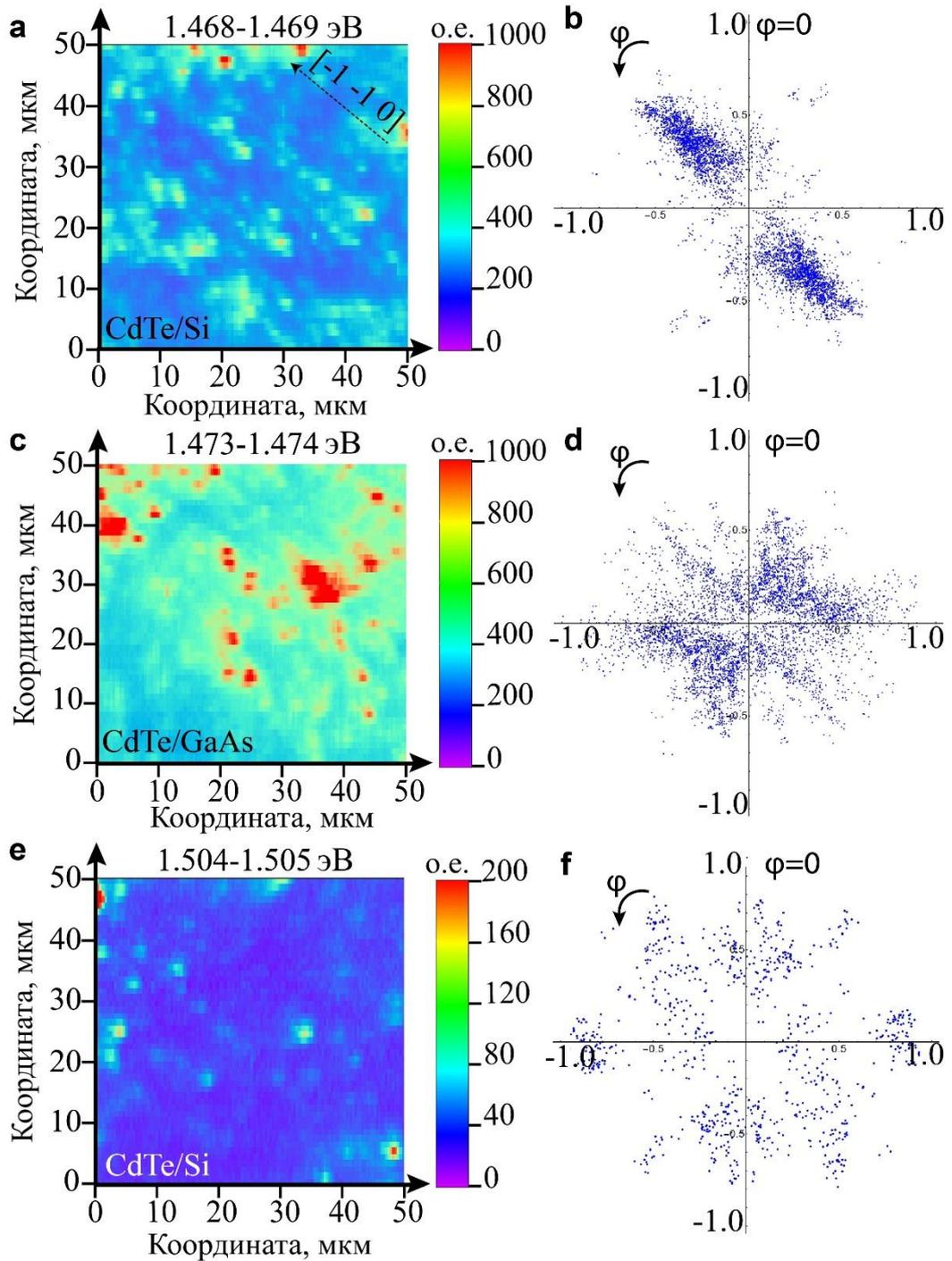


Рис. 35. Карты сигнала МФЛ (a,c,e) и статистика ориентации плоскости линейной поляризации для излучателей соответствующих Y_1 линии в пленке CdTe/Si (a,b), Y_1 линии в пленке CdTe/GaAs (c,d) и Y_2 линии в пленке CdTe/Si (e,f).

Пространственное распределение сигнала МФЛ и статистика поляризации излучателей показаны на рис. 35. При исследовании поляризационной статистики спектрально-пространственные карты МФЛ записывались для различных положений поляризатора с шагом 10° . При каждом положении поляризатора производился отбор излучателей, затем для каждого из них в автоматическом режиме определялась степень линейной поляризации и ориентация плоскости линейной поляризации. Отбор излучателей производился автоматически исходя из интенсивности линии, ее полуширины и воспроизводимости, а также интенсивности фоновое повторения. Для визуализации поляризационной статистики строились диаграммы, на которых степень поляризации соответствует расстоянию до начала координат, а угол (φ) отражает ориентацию плоскости линейной поляризации, см., рис. 35b,d.

На рисунке 35a приведена карта сигнала МФЛ записанная для пленки CdTe/Si в спектральном диапазоне 1.4675-1.4695 эВ, который соответствует линии Y_1 . Как видно из рисунка, на карте сигнала МФЛ наблюдается пространственная структура, привязанная к выделенному направлению (помечено пунктирной стрелкой). Данная структура воспроизводится во всем спектральном диапазоне, соответствующем Y_1 линии.

Рис. 35b иллюстрируют статистику поляризации излучателей, измеренную в спектральном диапазоне 1.454-1.483 eV для пленки CdTe/Si. Как уже отмечалось выше, соответствующие излучатели должны отражать ориентацию слабо возмущенных (протяженных) фрагментов дислокационных ядер. Таким образом, из рис. 35b следует, что в пленке CdTe/Si дислокационные ядра привязаны к одному направлению, совпадающему с выделенным направлением в пространственной ориентации дефектов на рис. 35a. Наблюдаемое на рис. 35a,b выделенное направление в пределах погрешности эксперимента совпадает с проекцией направления $[1\ 1\ 0]$ семейства $\langle 1\ 1\ 0 \rangle$ на плоскость поверхности $[1\ 0\ 3]$.

В кубической гранецентрированной решетке полные и частичные дислокации распространяются вдоль направлений $\langle 1\ 1\ 0 \rangle$, см. главу 1.3. Из рис. 35 видно, что направление линейной поляризации (рис. 35b) совпадает с выделенным направлением в пространственной ориентации дефектов (рис. 35a), а, следовательно, и проекцией одного из направлений семейства $\langle 1\ 1\ 0 \rangle$ на плоскость поверхности $[1\ 0\ 3]$. Именно такой ориентации плоскости поляризации следует ожидать от дислокационного излучения, сформированного ядром частичной 90° дислокации Шокли [74]. Таким образом, данные на рис. 35a,b можно объяснить наличием выделенного направления для ориентации частичных дислокаций в CdTe/Si подложках.

Механизм формирования ориентированных частичных дислокаций связан, очевидно, с наличием в пленке дефектов упаковки, привязанных к одной выделенной плоскости $(-1\ 1\ 1)$, см. рис. 22. Заданные ориентации плоскости роста $(1\ 0\ 3)$ и плоскости дефектов упаковки $(-1\ 1\ 1)$ формируют, по-видимому, выделенное направление $[1\ 1\ 0]$, вдоль которого формируются

границы дефекта упаковки и соответствующие дислокации с одинаковой ориентацией ядра. В этом случае ориентированные частичные дислокации распространяются, преимущественно, под малым (13°) углом к поверхности, что объясняет наличие ориентированных люминесцентных пятен на рис. 35а. Следует отметить, что наличие выделенного направления для ориентации дислокаций должно приводить к появлению макроскопических деформационных и/или электрических полей.

Несмотря на качественное сходство спектров излучения, свойства протяженных дефектов в CdTe/GaAs и CdTe/Si подложках качественно отличаются: (1) в случае CdTe/GaAs на карте сигнала МФЛ не наблюдается пространственной структуры, см рис. 35с, и (2) статистика поляризации изолированных излучателей в CdTe/GaAs хоть и имеет заметную анизотропию, не привязана к выделенному направлению, см. рис. 35d. Ввиду сходства спектров излучения на рис. 32а, естественно предположить, что статистика поляризации на рис. 35d также определяется люминесценцией частичных дислокаций, но их ядра ориентированы вдоль разных направлений семейства $\langle 110 \rangle$. Таким образом, при доминирующей роли в спектрах излучения 90° дислокаций анизотропная картина должна содержать след от нескольких возможных направлений семейства $\langle 110 \rangle$ на плоскость (103). Это согласуется с экспериментальными данными на рис. 35с и независимо подтверждается отсутствием выделенного направления в пространственном распределении сигнала МФЛ на рис. 35d. По-видимому, основной причиной формирования частичных дислокаций со случайной ориентацией ядер в пленках CdTe/GaAs является диссоциация 60° дислокаций на две частичные дислокации и дефект упаковки [92,97]. Ввиду малой (~ 10 нм) ширины дефекта упаковки, диссоциацию дислокаций сложно подтвердить или опровергнуть стандартными методами.

Таким образом, и для CdTe/GaAs и для CdTe/Si подложек Y_1 линия может быть описана в рамках представлений о люминесценции 90° частичных дислокаций, имеющих, соответственно, ориентацию вдоль случайного или вдоль выделенного направления $\langle 110 \rangle$, соответственно.

Рис. 35e,f иллюстрирует карту сигнала МФЛ и статистику поляризации для пленки CdTe/Si в спектральном диапазоне 1.47-1.51 эВ. Из рисунка следует, что аналогично Y_1 линии в пленках CdTe/GaAs, в данном спектральном диапазоне для пленки CdTe/Si выделенное направление не регистрируется. Это означает, что электронные состояния, ответственные за Y_2 , Y_3 линии определяются протяженными дефектами отличными от 90° частичных дислокаций.

Отдельный интерес представляет сравнение поляризационной статистики излучателей на рис. 35 с обычными измерениями спектров МФЛ с разрешением по поляризации. Рис. 36 иллюстрируют зависимость угла α определяющего ориентацию плоскости линейной поляризации сигнала МФЛ в зависимости от длины волны (ось абсцисс) и положения на образце (ось ординат). На рис. 36а представлены данные для пленки CdTe/Si, на рис. 36b – для пленки

CdTe/GaAs. В каждом случае анализируемая область отвечает массивам данных, которые использовались, соответственно, для получения рис. 35b и рис. 35d. Для установления связи между углом на рис. 36a,b и ориентацией ядер дислокаций на рис. 36d показаны проекции всех возможных направлений $\langle 1\ 1\ 0 \rangle$ на плоскость (1 0 3).

Как видно из рис. 36a, для пленки CdTe/Si подавляющая часть сигнала МФЛ в спектральном диапазоне 1.38-1.48 эВ поляризована вдоль выделенного направления [1 1 0] (синий цвет). Для диапазона 1.38-1.46 эВ, расположенного на длинноволновом хвосте Y_1 линии, ярких излучателей практически не регистрируется, см. рис. 33f. Можно предположить, что за линейную поляризацию, ориентированную вдоль [1 1 0] ответственны состояния возникающие за счет взаимодействия дислокационного ядра с примесью или точечным дефектом. Кроме того, в районе 1.5 эВ присутствует спектрально локализованная область с поляризацией, направленной по проекции направления [-1 0 1]. Протяженные дефекты, люминесцирующие в этой области, могут быть предварительно приписаны дислокациям Ломера-Коттрелла, которые формируют сравнительно коротковолновые линии излучения, поляризованные перпендикулярно направлению распространения дислокации [28]. В длинноволновой части карты на рис. 36a так же наблюдаются островки с поляризацией вдоль [-1 0 1], скорее всего вызванные взаимодействием точечных дефектов с ядрами соответствующих дислокаций. Наконец, на рис. 36a регистрируются спектрально узкие микрофрагменты, соответствующие различным направлениям семейства $\langle 1\ 1\ 0 \rangle$, отличным от выделенного [1 1 0]. Данные островки предположительно вызваны нарушением дислокационных ядер, связанным с ветвлением или изломами отдельных дислокаций.

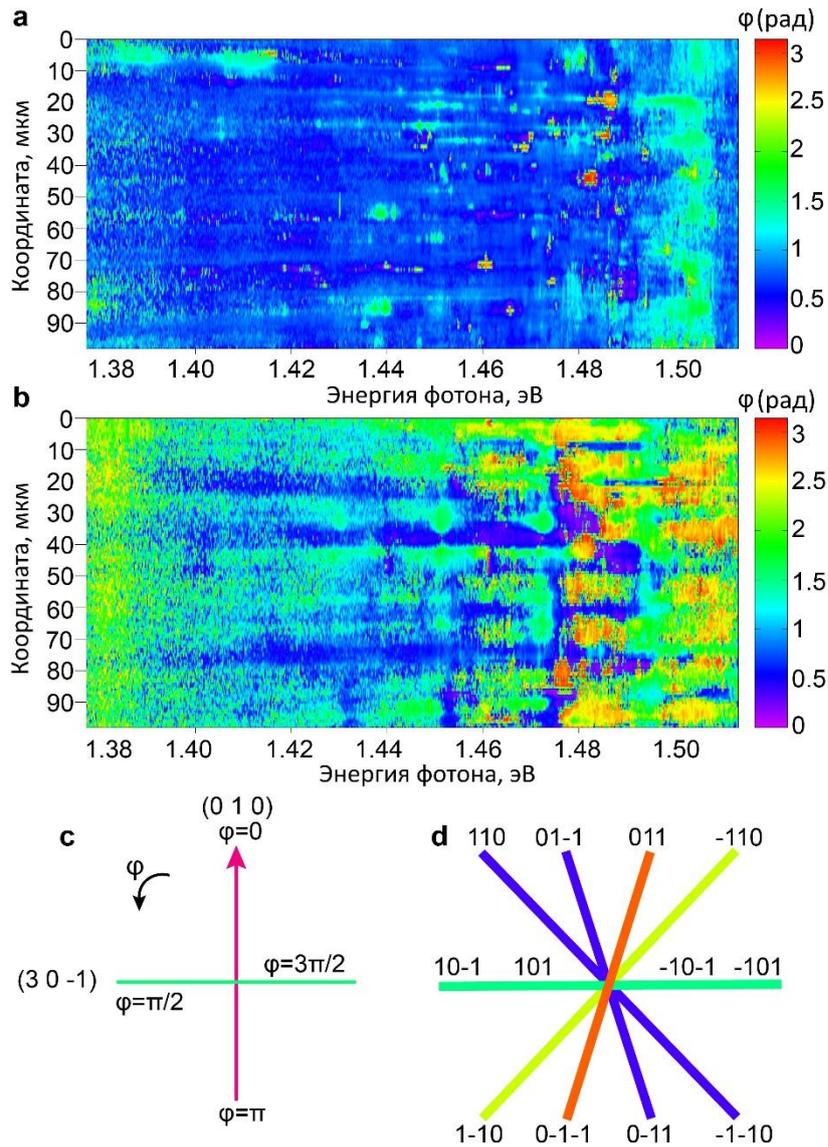


Рис. 36. Спектрально пространственные карты угла ϕ , для пленок CdTe/Si (a) и CdTe/GaAs (b). Панель (c) иллюстрирует направления, соответствующие $\phi = 0$ и $\phi = \pi/2$ в плоскости пленки. Панель (d) иллюстрирует проекции направлений $\langle 1\ 1\ 0 \rangle$ на плоскость $(1\ 0\ 3)$ и их связь с цветовой шкалой на рис. a, b.

В отличие от CdTe/Si пленок, карта угла α для CdTe/GaAs подложек указывает на отсутствие выделенного направления для ориентации линейной поляризации, как для узкого диапазона соответствующего Υ_1 -линии, так и для всего диапазона 1.51-1.38 эВ соответствующего дислокационной МФЛ. Данное наблюдение согласуется с результатами, приведенными на рис. 35d. Таким образом подтверждается сделанное ранее утверждение о отсутствии выделенного направления семейства $\langle 1\ 1\ 0 \rangle$ для ориентации дислокационных ядер в CdTe/GaAs подложках.

3.2.4 Выводы по CdTe/Si и CdTe/GaAs

Таким образом, показано, что при гелиевых температурах с уменьшением плотности мощности возбуждения широкие полосы дислокационной МФЛ пленок CdTe/Si и CdTe/GaAs трансформируются в наборы спектрально узких пиков, которые могут быть интерпретированы как изолированные (квантовые) излучатели, сформированные фрагментами ядер дислокаций. Характерными особенностями таких излучателей являются малая спектральная ширина линии, высокая степень линейной поляризации и слабая связь с решеткой CdTe через фрелиховский механизм электрон-фононного взаимодействия. Статистический анализ пространственного распределения и поляризации излучателей позволил установить принципиальные отличия протяженных дефектов в пленках CdTe выращенных на Si(1 0 3) и GaAs(1 0 3) подложках. Показано, что в пленках CdTe/Si дислокационные ядра привязаны к выделенному направлению семейства $\langle 110 \rangle$. Это указывает на связь основной линии дислокационного излучения с частичными дислокациями Шокли. Механизм формирования ориентированных дислокаций Шокли определяется наличием в пленках дефектов упаковки, которые привязаны к одной выделенной плоскости (-111) . Несмотря на качественное сходство спектров излучения, в CdTe/GaAs отсутствует выделенное направление в пространственной ориентации дислокаций Шокли. Наиболее вероятным механизмом их образования является ветвление полных (60°) дислокаций, прорастающих через пленку от CdTe/GaAs интерфейса. Так как наличие выделенного направления для ориентации дислокаций в пленках CdTe/Si неизбежно связано с существованием макроскопических деформационных и/или электрических полей, полученные данные могут объяснять ухудшение свойств КРТ слоя при его росте на CdTe/Si подложках [83].

ГЛАВА 4. ПРИЗНАКИ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА И ЛАЗЕРНЫЙ ОТЖИГ

4.1 Обнаружение признаков фазовых переходов в электронно-дырочной системе, связанной с ядрами дислокаций, в теллуриде кадмия

В прошлой главе было показано, что одиночные излучатели в плёнках CdTe/Si и CdTe/GaAs исчезают с увеличением плотности мощности накачки. Это явление было связано нами с переходом от экситонного излучения к излучению плотной электронно-дырочной плазмы. Более тщательное исследование данного явления представляет отдельный интерес. Далее в этой главе приведён подробный анализ данного явления.

Исчезновение точечных излучателей, наблюдаемое на рис. 33 с увеличением плотности мощности возбуждения, качественно схоже с переходом от экситонного излучения к излучению плотной электронно-дырочной плазмы в квантовых проволоках [96]. В случае протяженных дефектов высокая концентрация неравновесных носителей может быть как следствием их эффективного захвата из объема кристалла за счет деформационных полей [91], так и формированием ядра металлического типа [1]. Следует отметить, что заметная роль захвата носителей из объема кристалла подтверждается высокой интенсивностью излучателей даже при умеренных плотностях возбуждения.

При плотности мощности возбуждения $P \sim 0.1$ Вт/см² каждая из трех полос дислокационной люминесценции в CdTe/GaAs обнаруживает тонкую структуру, состоящую из пиков с ширинами ~ 0.5 мэВ, см. рис. 37. Данные пики, не характерные для переходов с участием свободных носителей, типичны для экситонных состояний. Экситонная природа пиков подтверждается близкой к квадратичной зависимостью их интенсивности от плотности мощности возбуждения.

Исчезновение пиков, наблюдаемое при плотностях возбуждения ~ 0.4 Вт/см² и более, однозначно указывает на перестройку электронно-дырочной системы дислокационного ядра. В случае дислокационных полос Y_1 и Y_2 возникающие экситонные состояния демонстрируют высокую стабильность со временем и их спектральное положение слабо зависит (или не зависит вовсе) от плотности мощности возбуждения. Резких изменений спектров МФЛ при изменении плотности мощности возбуждения, а, следовательно, и положений квазиуровней Ферми для электронов и дырок, не регистрируется. В этом случае обнаруженная трансформация спектров, скорее всего, связана с фазовым переходом, вызванным экранированием кулоновского взаимодействия. Подобный фазовый переход, наблюдающийся в квантовых проволоках [96], по-видимому, не связан с изменением структуры дислокационного ядра – он определяется

подавлением экситонных состояний и образованием (вырожденной) электронно-дырочной плазмы. Следует отметить, что за счет одномерного характера дислокационных минизон, возникающая электронно-дырочная плазма может демонстрировать свойства одномерной жидкости Томанаго-Латинджера, в которой движение носителей коррелировано даже при слабом взаимодействии между ними [98,99].

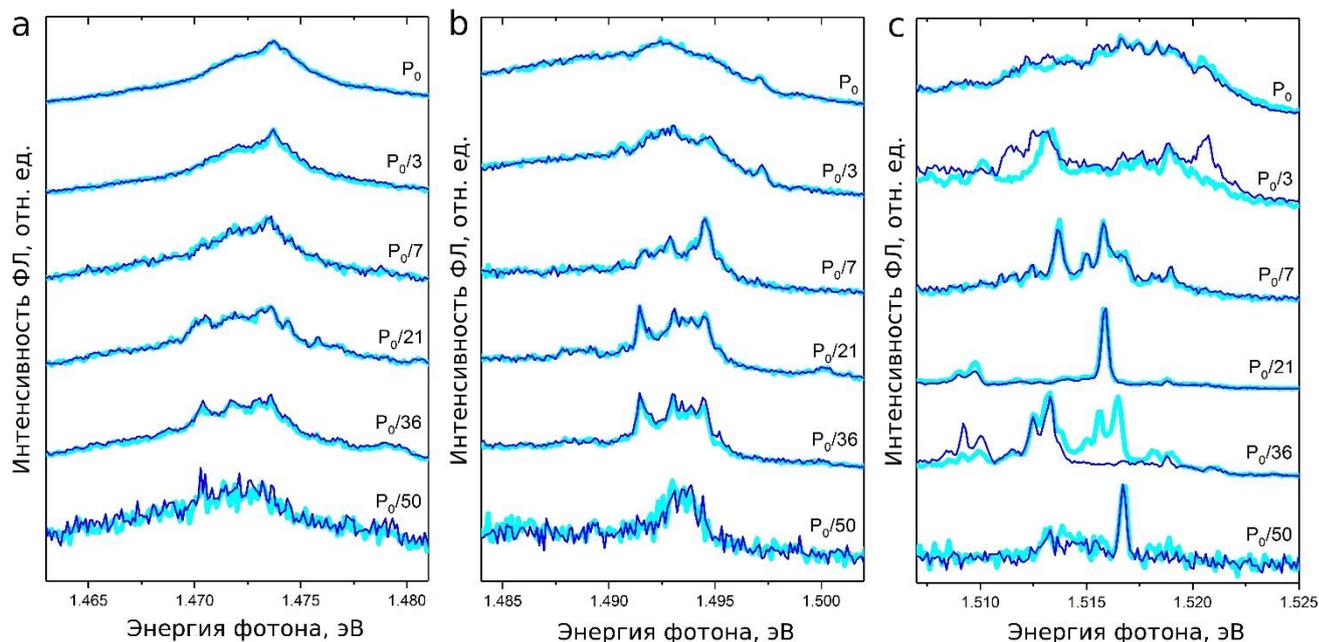


Рис. 37. Зависимость тонкой структуры Y_1 линии (а), Y_2 линии (б) и Y_3 линии (с) от плотности мощности возбуждения при температуре 5 К. Размер анализируемой области на поверхности образца – 1×1 мкм. Для каждой плотности мощности возбуждения приведены результаты двух измерений, выполненных последовательно друг за другом. Плотности мощности возбуждения указаны на рисунках справа. $P_0 \sim 0.4 \text{ Вт/см}^2$. Все приведенные спектры нормированы на максимум интенсивности.

Как видно из рис. 37с, наиболее интересная ситуация реализуется для дислокационной полосы Y_3 . В данном случае, с одной стороны, с уменьшением плотности мощности возбуждения уверенно регистрируется формирование узких пиков. Это, как отмечалось выше, прямо указывает на формирование экситонных состояний, связанных с дислокационным ядром. С другой стороны, возникающие узкие пики, демонстрируют не только резкую зависимость спектрального положения от плотности мощности возбуждения, но и обнаруживают явные признаки метастабильных состояний. В частности, как видно из рис. 37с, при плотности мощности возбуждения $\sim 10 \text{ мВт/см}^2$ наблюдаются резкие смещения пиков более чем на 10 мэВ с течением времени. Эти изменения, наблюдаемые на масштабах нескольких минут, не могут быть приписаны экранированию экситонных состояний. Они прямо указывают на резкую модификацию структуры излучающих состояний и/или их ближайшего окружения.

Спектральное положение «прыгающих» пиков, с учетом изменений ширины запрещенной зоны, соответствуют излучателям II-го типа в кристаллах CdZnTe, которые демонстрируют сходные свойства, см. раздел 3.1.3.

Таким образом, представленные экспериментальные данные демонстрируют существование фазовых переходов в электронно-дырочной системе формируемой дислокационными ядрами в CdTe. При этом, тонкая структура, по крайней мере, одной из полос дислокационной люминесценции Cd(Zn)Te, обнаруживает признаки формирования метастабильных состояний с участием дислокационного ядра.

4.2 Лазерный отжиг вблизи одиночных дислокаций

Существование метастабильных состояний, связанных с перестроением связей в ядрах частичных дислокаций указывает на возможность вызвать такое перестроение с помощью внешнего воздействия, например, лазерного отжига материала. Действительно, представляет интерес эксперимент по измерению спектров МФЛ до и после отжига импульсным лазером, мощность которого подобрана таким образом, чтобы вызывать перестроение связей в ядре частичной дислокации, однако не воздействовать на кристаллическую решётку. Для реализации такого эксперимента в схему, описанную в главе 2.1 был встроен инфракрасный импульсный лазер с длиной волны 1053 нм. Частота импульсов была 1 кГц, а энергия импульса 8 мкДж была подобрана таким образом, чтобы не воздействовать на ненарушенные связи в решетке CdTe. Диаметр пятна составлял ~60 мкм. Излучение заводилось с помощью откидного зеркала в криостат на образец и отжигало его в течении 10 с. Затем зеркало откидывалось и проводились измерения спектров МФЛ.

На рисунке 38 представлена зависимость плотности мощности излучения от расстояния от центра точки воздействия пучка отжигающего лазера. Плотность мощности в центре пятна составляла 0.196 Дж/см². Синим и зелёным маркером помечены области, спектры МФЛ из которых приведены ниже. Синим маркером показана плотность мощности из области вблизи края пятна (~40 мкм) 0.057 Дж/см², а зелёным – на большем расстоянии от центра пучка (~46 мкм) 0.038 Дж/см².

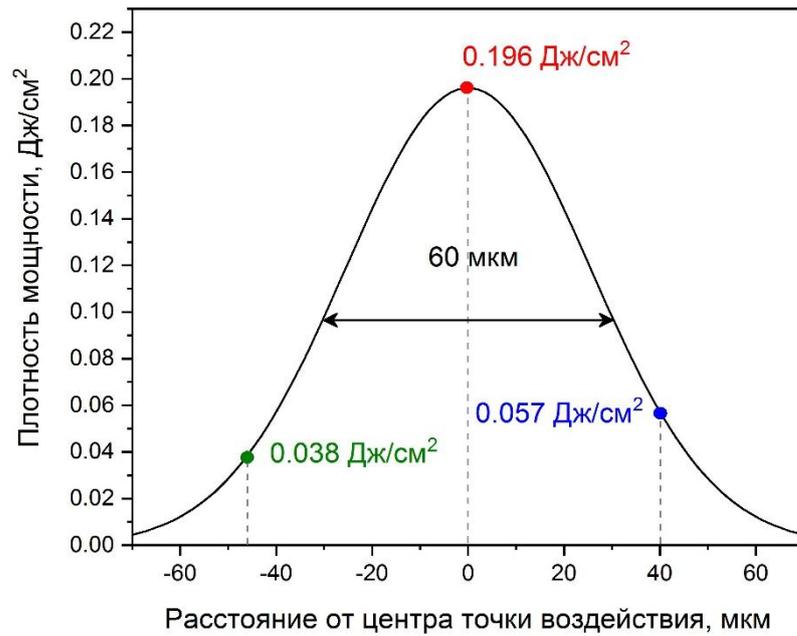


Рис. 38. Зависимость плотности мощности излучения от расстояния от центра точки воздействия. Синим и зелёным маркером обозначены значения для областей, из которых измерялись спектры МФЛ.

На рисунках 39, 40 представлены полученные спектры МФЛ для CdTe/Si до отжига (чёрные кривые) и после отжига. Для диапазона вблизи края фундаментального поглощения спектры МФЛ взятые из области на расстоянии 40 мкм от центра отожжённой области (рис. 39с) остаются неизменными до и после отжига. Это указывает на то, что в процессе лазерного отжига кристаллическая решётка CdTe действительно не была нарушена. Однако в областях, соответствующих излучению Y_1 и Y_2 линий (рис. 39а,б) наблюдается исчезновение линий изолированных излучателей после отжига.

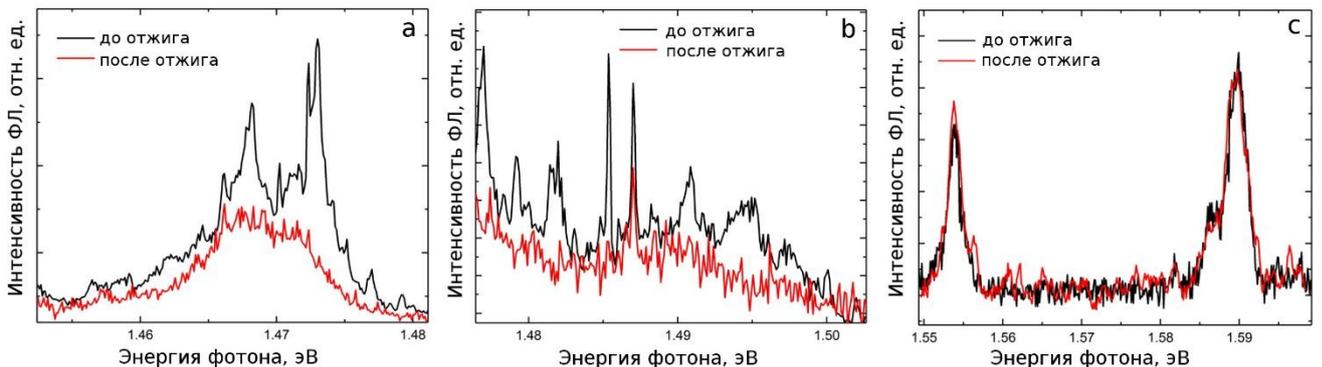


Рис. 39. Спектры МФЛ CdTe/Si на расстоянии 40 мкм от центра облученной области до (чёрные кривые) и после (красные кривые) лазерного отжига: (а) вблизи Y_1 линии, (б) вблизи Y_2 линии, (в) вблизи края фундаментального поглощения.

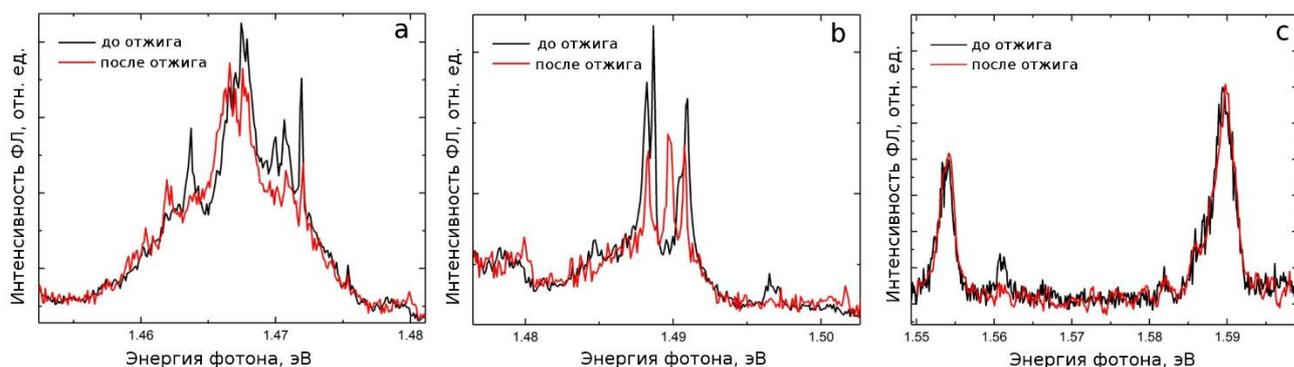


Рис. 40. Спектры МФЛ CdTe/Si на расстоянии 46 мкм от центра облученной области до (чёрные кривые) и после (красные кривые) лазерного отжига: (a) вблизи Y_1 линии, (b) вблизи Y_2 линии, (c) вблизи края фундаментального поглощения.

Несколько иная картина наблюдается для спектров МФЛ на большем расстоянии (46 мкм) от центра отжигаемой области (рис. 40). В то время как для края фундаментального поглощения (рис. 40c) наблюдается схожая картина, свидетельствующая об отсутствии нарушений в кристаллической решётке CdTe, спектры МФЛ в области Y_1 и Y_2 линий (рис. 40a,b) демонстрируют изменение спектрального положения линий изолированных излучателей, связанных с дислокациями. Это свидетельствует о перестроении картины связей в ядре частичных дислокаций под действием лазерного отжига.

ГЛАВА 5. ИЗОЛИРОВАННЫЕ (КВАНТОВЫЕ) ИЗЛУЧАТЕЛИ В ШИРОКОЙ КВАНТОВОЙ ЯМЕ ZnSe/ZnMgSSe

5.1 Обнаружение одиночных излучателей в квантовой яме ZnSe/ZnMgSSe

5.1.1 Спектры фотолюминесценции квантовой ямы ZnSe/ZnMgSSe

Особый интерес, представляет информация, как изменяются свойства одиночных излучателей при переходе от объёмных полупроводниковых соединений к гетероструктурам, например, к КЯ. Для ответа на этот вопрос, нами проводился поиск изолированных излучателей в КЯ на основе ZnSe.

На рис.41 представлены обзорные спектры ФЛ и отражения отобранной КЯ в спектральном диапазоне 2.5-3.1 эВ, записанные при температуре 5 К. Две наиболее коротковолновые линии в спектре на рис.17, обозначенные “L” и “L_{LO}” возникают, соответственно, за счет упругого и неупругого рассеяния возбуждающего лазерного излучения. Полоса с максимумом в районе 3.0 eV (“BE”) определяется рекомбинацией экситонов, локализованных в барьерных слоях ZnMgSSe. Два длинноволновых сателлита этой полосы соответствуют фоннным повторениям с участием продольных оптических (LO) фононов в ZnMgSSe. Интенсивный пик в области 2.806 эВ (X_{HH}) и плечо в районе 2.821 эВ представляют собой излучение свободных экситонов, сформированных с участием, соответственно, тяжелых и легких дырок в КЯ. Данная интерпретация подтверждается наличием выраженных резонансов в спектре отражения, см. верхнюю кривую на рис. 41. В более длинноволновой области по отношению к линии X_{HH} регистрируется слабое излучение связанных экситонов и сравнительно широкая полоса “DA” с серией фоннных (LO) повторений. Форма DA полосы, ее спектральное положение, а также характерное соотношение интенсивностей между фоннным LO повторением и бесфоннной линией (фактор Хуанга-Рис) $S = 0.37$, указывают на то, что данная полоса представляет собой излучение разнесенных ДАП в слое ZnSe [100, 101]. В состав подобных ДАП входят водородоподобные доноры, и мелкие акцепторы [100, 101]. Энергия активации акцепторов, оцененная по красной границе DA полосы (2.709 эВ) с учетом типичной для ZnSe энергии активации водородоподобных доноров 25–29 мэВ, составляет 80 ± 5 мэВ. В рамках погрешности данная величина соответствует фосфору в подрешетке Se [100] или комплексному акцептору с участием Ga [101].

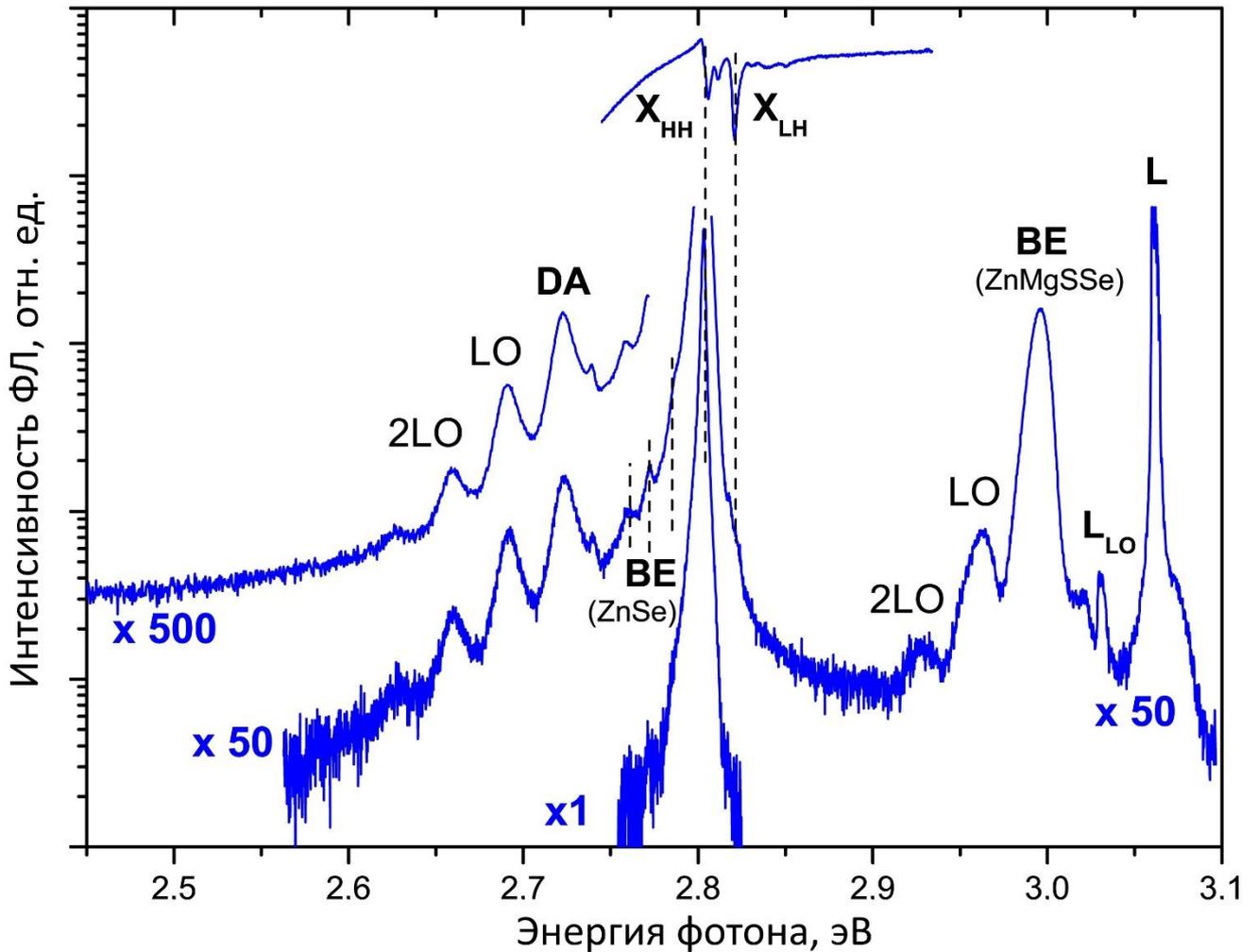


Рис. 41. Спектр ФЛ (внизу) и отражения (вверху) отобранной гетероструктуры при температуре 5 К. Размер анализируемой области на образце ~ 1 мм.

5.1.2 Одиночные излучатели, связанные с протяжёнными дефектами, в квантовой яме ZnSe/ZnMgSSe

Несмотря на отсутствие выраженных признаков дислокационного излучения в спектре на рис. 41, на картах МФЛ в спектральном диапазоне 2.45-2.70 эВ регулярно наблюдались массивы точечных излучателей, со спектральной шириной линии меньшей 1 мэВ. Пример спектра излучателя такого типа приведен на рис. 42а, а вставка рис. 42а иллюстрирует фрагмент соответствующей карты сигнала МФЛ. Как видно из этой вставки, пространственный размер излучателя, определяется разрешением установки или близок к нему. Связь излучателя с решеткой ZnSe подтверждается наличием фоновое повторения, сдвинутого от безфононной (ZPL) линии на ~ 32.0 мэВ. Спектральное положение безфононной линии и значение фактора Хуанга-Рис $S \sim 0.1$ характерны для излучения, которое обычно связывается с дислокациями [74]. На основе перечисленных свойств, можно предположить, что обнаруженный точечный источник возникает при пересечении слоя ZnSe дислокационной полупетлей или частичной дислокацией,

которые скользят с поверхности структуры вглубь, пересекая, таким образом, КЯ. Ввиду сравнительно низкой плотности протяженных дефектов в исследуемой структуре, пространственное разрешение используемой системы регистрации без труда позволяет выделять изолированные объекты такого типа.

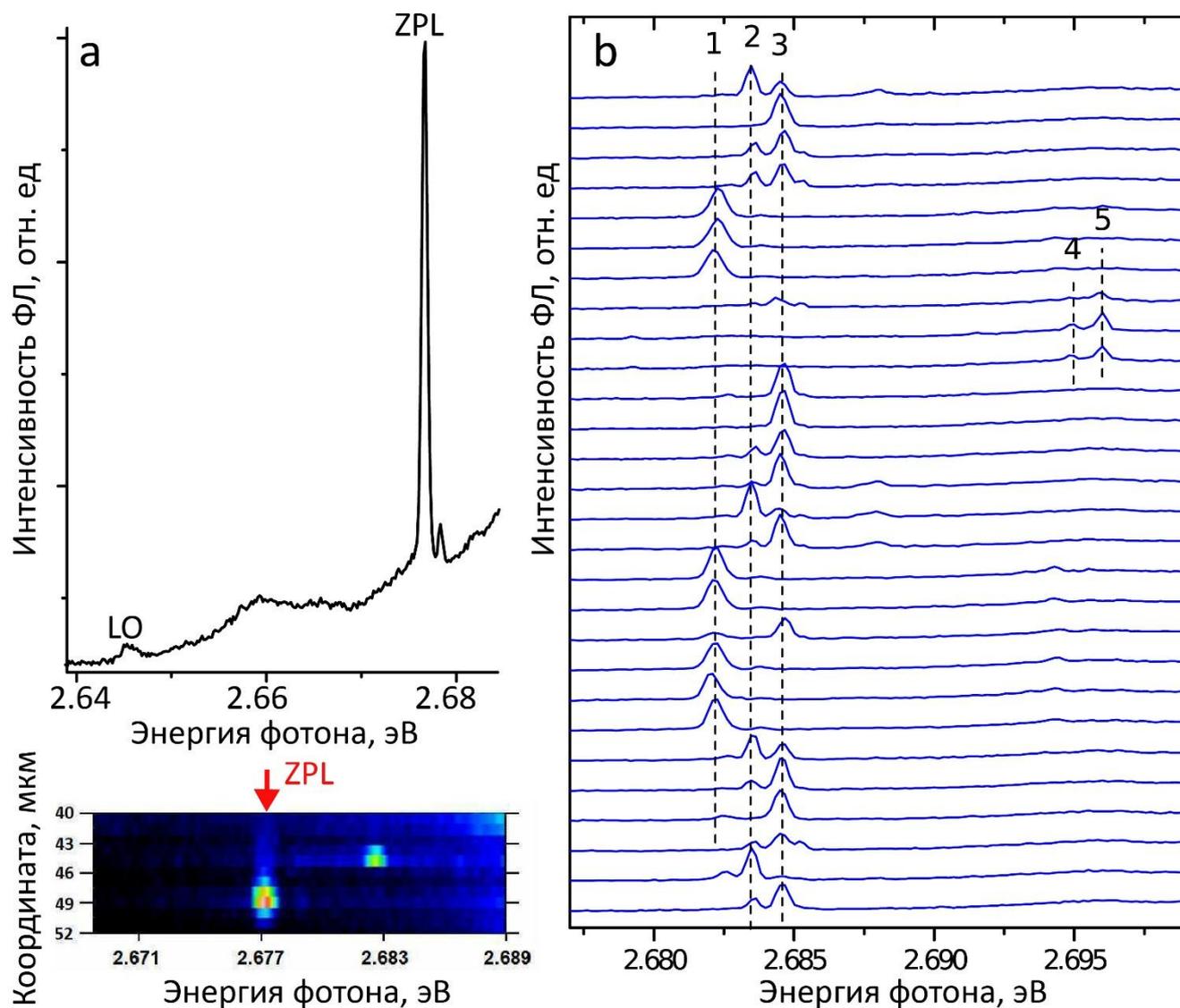


Рис. 42. (а) Спектр МФЛ из области размером 1×1 мкм демонстрирующий изолированный точечный излучатель с энергией кванта характерной для дислокационного излучения ZnSe. На вставке (внизу) приведен фрагмент карты сигнала МФЛ, содержащий бесфоновую линию излучения (ZPL). (б) Фрагменты спектров МФЛ демонстрирующие изменение спектрального положения бесфоновых линий изолированного излучателя на рис. 42а со временем. Отдельные компоненты помечены цифрами 1–5. Спектры записаны последовательно с временем накопления 5 мин.

Интересной особенностью точечного источника, представленного на рис. 42а, является нестандартный характер мерцания сигнала МФЛ, который иллюстрирует рис. 42б. Из рис. 42б

следует, что точечный источник имеет тонкую структуру, состоящую из нескольких компонент, интенсивность которых скачкообразно изменяется со временем. При этом суммарная интенсивность всех компонент тонкой структуры от времени практически не зависит, в то время как между компонентами наблюдаются выраженные признаки антикорреляции. Таким образом, свойства пиков на рис. 42 указывают на их связь с одиночным (квантовым) излучателем, линия излучения которого демонстрирует скачкообразное изменение энергии испускаемых квантов на несколько мэВ в течение 1–10 минут.

5.1.3 Одиночные донорно-акцепторные пары в квантовой яме ZnSe/ZnMgSSe

Интересно было бы выяснить, какие ещё изолированные излучатели, кроме дислокационных, можно обнаружить в спектрах МФЛ КЯ ZnSe/ZnMgSSe. Как уже обсуждалось в параграфе 2.2.3 вклад в спектры излучения дают десятки дефектов, что исключает возможность зарегистрировать излучатели, связанные с экситонно-примесными комплексами и переходами зона-примесь. Однако, возможна регистрация статистически редких образований, вызванных взаимодействием двух дефектов, например, ДАП. И действительно, одиночные излучатели, связанные с ДАП, были зарегистрированы в КЯ ZnSe/ZnMgSSe.

На рис. 43а представлены фрагменты трех спектров МФЛ в области излучения DA линии, которые были записаны в одной и той же точке последовательно с интервалом ~10 мин. В каждом из спектров полоса, расположенная в районе 2.72-2.73 эВ и обозначенная “BE-3LO”, представляет собой фоновое повторение линии связанного экситона в слое ZnSe с участием трех LO фононов. В отличие от "интегрального" спектра на рис. 41, в спектре МФЛ на рис. 43а помимо DA полосы, регистрируются узкие пики, спектральное положение которых заметно меняется со временем. Связь каждого из пиков с излучением КЯ подтверждается наличием фоновонного повторения, отстоящего от бесфононной линии на 31.5 мэВ. Спектральное положение пиков (2.734-2.737 эВ) соответствует DA линии в спектре на рис. 41. Кроме того, как видно из вставки на рис. 42а, размер излучающей области, ответственной за пики, не превышает 1 мкм, т.е. определяется пространственным разрешением установки. Таким образом, узкие пики на рис. 43 логично связать с излучением одиночных ДАП. Сдвиг пиков относительно оцененной длинноволновой границы DA линии ~ 24-28 мэВ с учетом диэлектрической проницаемости ZnSe $\epsilon_0=8.6$ соответствует кулоновскому взаимодействию между заряженными донором и акцептором, которые находятся на расстоянии порядка 6-7 нм друг от друга. Как отмечалось выше, пространственное разрешение используемой системы регистрации позволяет уверенно выделять ДАП такого размера.

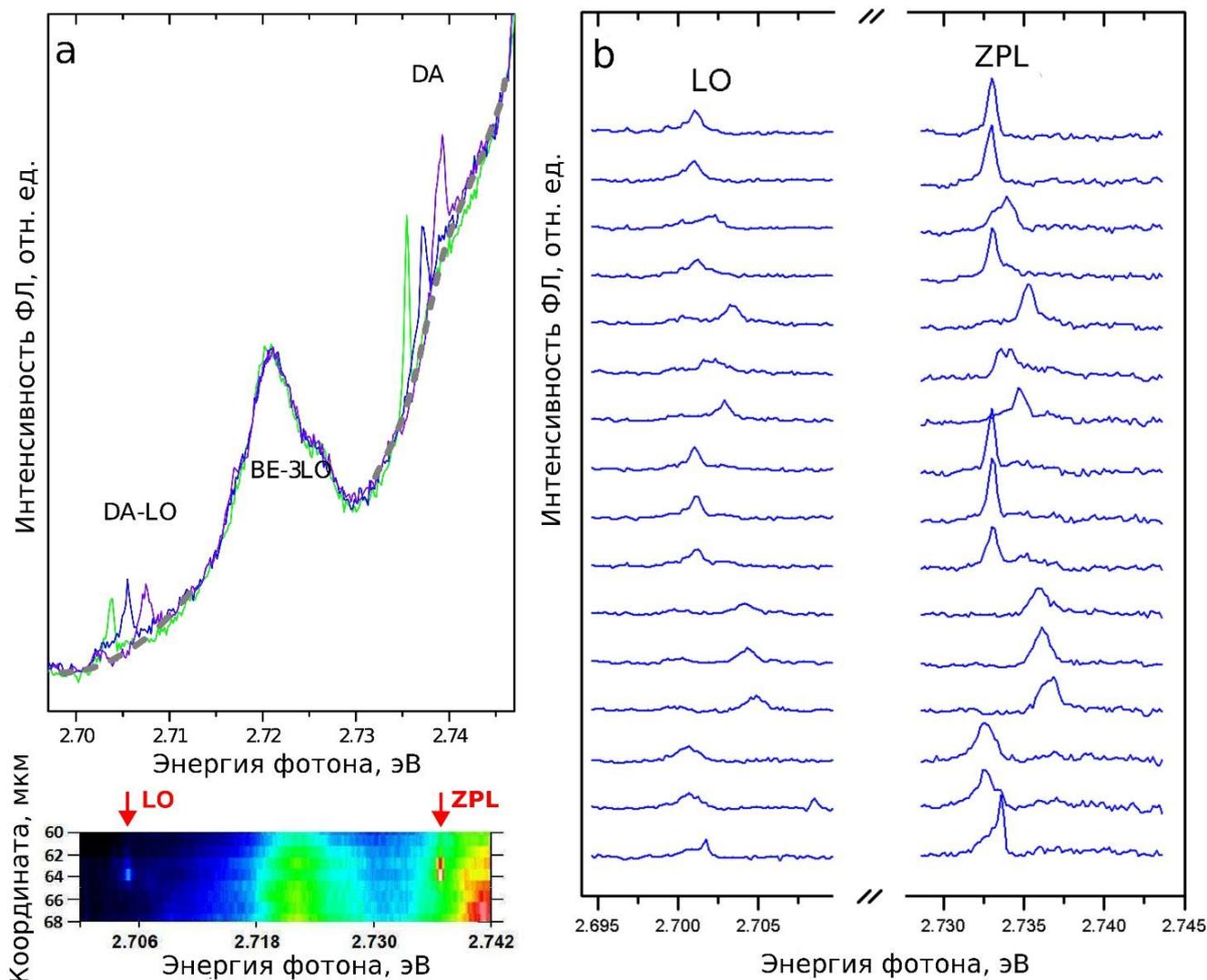


Рис. 43 (а) Пример трех спектров МФЛ записанных из области размером $\sim 1 \times 1$ мкм с интервалом ~ 10 минут, которые демонстрируют изменение спектрального положения узкой линии со временем. Серый пунктир иллюстрирует границу стационарного сигнала МФЛ. На вставке (внизу) приведен фрагмент карты МФЛ, содержащий “мерцающую” бесфононную линию и ее фононное повторение (помечены стрелками). (б) Фрагменты спектров МФЛ, соответствующие бесфононной линии на рис. 43а и ее фононному повторению, записанные последовательно с временем накопления 5 минут. Из спектров вычтен стационарный сигнал МФЛ соответствующий серому пунктиру на рис. 43а.

Рис. 43б иллюстрирует детали спектрального “мерцания” описанных выше пиков со временем. Спектры на рис. 43б записывались последовательно, с временем накопления 5 минут и приблизительно таким же интервалом между запусками. Для наглядности, из спектров был вычтен стационарный сигнал МФЛ, соответствующий серым пунктирным линиям на рис. 43а. Как видно из рис. 43б, бесфононные линии и соответствующие им фононные повторения

одновременно изменяют свое спектральное положение в пределах 4 мэВ, в то время как характерный сдвиг между ними сохраняется и составляет 31.5 мэВ. Это доказывает связь излучателя, ответственного за “мерцающие” пики с решеткой ZnSe. Соотношение интенсивностей между бесфононной линией и фононным LO повторением $S \sim 0.3-0.4$ практически не изменяется и соответствует DA полосе в спектре на рис. 41. Данное наблюдение подтверждает связь пиков с излучением ДАП. При этом пики демонстрируют признаки антикорреляции (рис. 44): их интегральная интенсивность слабо зависит от времени, а присутствие пика на какой-либо фиксированной частоте, радикально уменьшает вероятность появления пика на другой частоте. Перечисленные особенности пиков на рис. 43, подтверждают их связь с одиночным (квантовым) излучателем, линия излучения которого демонстрирует скачкообразное изменение энергии испускаемых квантов на несколько мэВ в течение 1-10 минут. Аналогичные излучатели, но, как правило, меньшей интенсивности и с менее выраженной картиной спектральных биений, наблюдались и в других областях отобранной структуры.

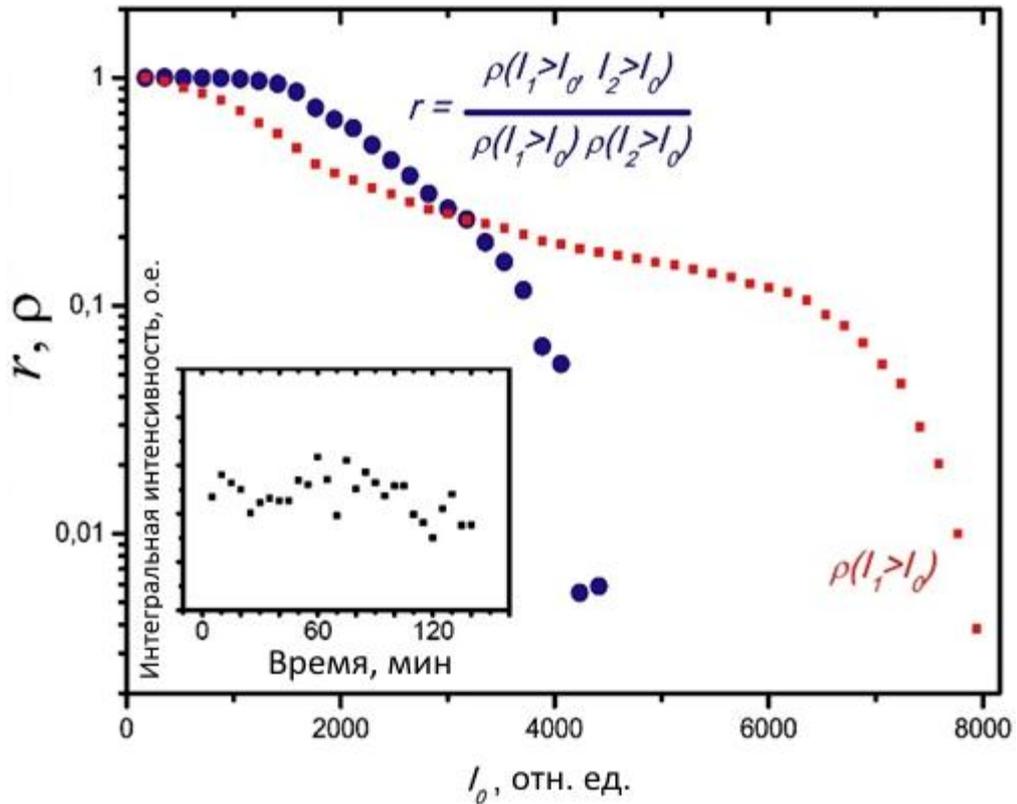


Рис. 44 Антикорреляция компонент тонкой структуры, которую формирует отдельная ДАП на рис. 43а: красные квадраты – вероятность (ρ) обнаружить флуктуирующий сигнал, превышающий I_0 , в случайном спектральном окне шириной 2 мэВ, синие круги коэффициент (r) связанный с вероятностью обнаружить сигналы, превышающие I_0 , одновременно в двух неперекрывающихся спектральных окнах шириной 2 мэВ. На вставке – динамика интегральной интенсивности излучения отдельной ДАП на панели b с течением времени.

Подробнее остановимся на эффекте мерцания линии излучения. Как видно из рис. 43, мерцания представляют собой квазидискретные спектральные биения на масштабах несколько мэВ в течение времени 1-10 мин, не характерные для квантовых точек или известных излучателей на основе одиночных дефектов (см., например, [102]). Возможный механизм нестандартных мерцаний можно объяснить на основе представлений о свойствах одиночной ДАП. До рекомбинации донор и акцептор, формирующие ДАП, нейтральны и, как следствие, дипольный момент у системы отсутствует. После рекомбинации дипольный момент системы становится отличным от нуля, что приводит к флуктуациям энергии основного состояния системы, которая зависит от локального электрического поля $\vec{\mathcal{E}}$ вблизи ДАП:

$$E_g - E_A - E_D = \hbar\omega - \frac{e^2}{\epsilon R_{DA}} + (\vec{\mathcal{E}}, \overrightarrow{d_{AD}}), \quad (28)$$

$$\hbar\omega = E_g - E_A - E_D + \frac{e^2}{\epsilon R_{DA}} - (\vec{\mathcal{E}}, \overrightarrow{d_{AD}}), \quad (29)$$

где E_g – ширина запрещенной зоны; E_A , E_D – энергии основного состояния акцептора и донора соответственно; R_{DA} расстояние между донором и акцептором; e – элементарный заряд; ϵ – диэлектрическая проницаемость, $|\overrightarrow{d_{AD}}| = eR_{DA}$ дипольный момент ДАП после рекомбинации. Особенность одиночной ДАП состоит в большой величине дипольного момента, который, более чем на порядок превышает аналогичную величину для таких объектов как изолированный точечный дефект или квантовая точка. Поэтому поправка к энергии, связанная наличием случайного локального поля, радикально возрастает для ДАП. Простые оценки показывают, что при среднем расстоянии между точечными дефектами 60 нм флуктуации электрического поля, вызванные случайной перезарядкой дефектов, приведут к изменениям энергии основного состояния на несколько мэВ, что соответствует масштабам спектральных биений линий на рис. 43b. Очевидно, что описанные представления о системе с большим дипольным моментом в основном состоянии легко обобщить на случай протяженного дефекта со спектром излучения аналогичным представленному на рис. 42b. В этом случае роль “донора” и “акцептора” играют заряженные оборванные связи или точечные дефекты расположенные вблизи ядра дислокации. Тем не менее, в случае протяженных дефектов нельзя исключить и другую причину спектральных биений, связанную с существованием метастабильных состояний в дислокационном ядре, см. раздел. 3.1.3.

Отметим, что большие времена, на которых наблюдаются изменения спектров излучения на рис. 42, 43, определяются, по-видимому, медленной перестройкой картины изгиба зон вблизи GaAs/ZnSe интерфейса в условиях фотовозбуждения [88, 103]. В этом случае медленные процессы обмена зарядом между КЯ и n-GaAs подложкой должны постепенно приводить к изменению (среднего) зарядового состояния дефектов. С точки зрения изолированного

квантового объекта, типа одиночной ДАП, данные изменения всегда будут носить дискретный характер, ввиду определяющей роли лишь ближайшего окружения системы, которое включает небольшое количество перезаряжающихся дефектов.

Таким образом, в широкой КЯ ZnSe/ZnMgSSe обнаружены изолированные (квантовые) излучатели, для которых характерно скачкообразное изменение энергии испускаемых квантов на несколько мэВ в течение времен порядка ~ 10 минут. Соответствующий разброс спектрального положения линии излучения формирует тонкую структуру, компоненты которой демонстрируют признаки антикорреляции. Связь каждого из обнаруженных излучателей с решеткой ZnSe подтверждена наличием фононного повторения, сдвинутого на 31.5-32 мэВ относительно бесфононной линии, что соответствует продольному оптическому фонону в ZnSe. Нестандартные свойства обнаруженных излучателей объяснены на основе представлений о системах, имеющих значительный дипольный момент в основном состоянии, взаимодействие которого с ближайшим окружением обеспечивает флуктуирующую поправку к энергии системы. Наиболее простым механизмом образования таких излучателей является рекомбинация электрона и дырки, локализованных на двух центрах, которые формируют ДАП или ее аналог расположенный вблизи протяженного дефекта.

5.2 Зондирование одиночных акцепторов в широкой квантовой яме на основе ZnSe методами оптической спектроскопии

Подбор времени записи спектра ФЛ, при котором бесфононная линия излучения, в среднем, претерпевает менее одного скачка, позволяет отследить ее спектральное положение и применить стандартный набор методов оптической спектроскопии (измерения спектров ФЛ, спектров возбуждения люминесценции, поляризационные измерения и др.) для детального исследования излучателя. Подобный подход обеспечивает получение информации о свойствах одного из дефектов, формирующих излучатель (ДАП), если свойства второго хорошо известны. Ниже мы приводим результаты простейших экспериментов такого типа, позволивших восстановить частоты активных в люминесценции фононов для одиночных акцепторных центров в КЯ. В этих экспериментах в роли зонда выступали водородоподобные доноры, для которых связь с решеткой на $10^{1.5}$ - 10^2 порядка слабее, чем для акцепторных центров [104]. Поэтому структура фононных повторений для излучателя, сформированного ДАП, полностью отражает оптически активные фононные моды для одиночного акцептора, входящего в ее состав. Условия записи спектров подбирались так, чтобы характерное время изменения спектрального положения линии было заметно больше время накопления сигнала. Затем записывалось большое количество спектров и отбирались только те из них, в которых регистрируется один пик без дополнительных спектральных компонент. Из отобранных спектров вычитался стационарный люминесцентный фон (при наличии), совмещалось спектральное положение бесфононной линии, после чего осуществлялось их суммирование. Примеры применения описанной процедуры для ДАП сформированных мелким ($E_A \sim 85$ мэВ, комплексный дефект с участием галлия либо P_{Te} [100,101]), водородоподобным ($E_A \sim 120$ мэВ, Li_{Zn} либо Na_{Zn} [104]) и глубоким ($E_A \sim 230$ мэВ, акцептор, сформированный с участием собственного точечного дефекта [105]) акцепторами иллюстрируют, соответственно, панели А, В, С на рис. 45. За счет того, что в каждом случае ширина бесфононной линии ДАП не превышала 0.5 мэВ, полученные спектры позволили измерить характерные энергии LO фононов в локальных областях КЯ и исследовать тонкую структуру фононного спектра, связанную с влиянием интерфейса и/или локализацией колебаний вблизи дефекта.

Как видно из рис. 45, характерные энергии LO фононов для каждого из рассмотренных акцепторов меняются слабо и составляют приблизительно 31.85 ± 0.05 мэВ, что близко к энергии LO фононов 31.9 ± 0.1 мэВ, соответствующих центру зоны Бриллюэна в объемном ZnSe [106]. Для каждого из акцепторов регистрируется уширение фононного повторения по отношению к бесфононной линии. Для акцепторов с энергией основного состояния ~ 85 мэВ и ~ 120 мэВ величина дополнительного уширения составляет приблизительно 0.1 мэВ. Данная величина

описывается в рамках представлений об однородном уширении $\Delta\Gamma \sim 2\pi\hbar/\tau_{\text{ang}}$, связанным с малым временем жизни $\tau_{\text{ang}} \sim 10\text{-}50$ пс оптических фононов за счет их ангармонического распада. Качественно иная ситуация наблюдается в случае глубокого акцептора, для которого величина дополнительного уширения $\Delta\Gamma = 1.1$ мэВ примерно на порядок превосходит сделанную выше оценку. Данный эффект, требующий дальнейшего исследования, связан, по-видимому, с локализацией колебания и/или его эффективным размытием в пространстве квазиимпульсов.

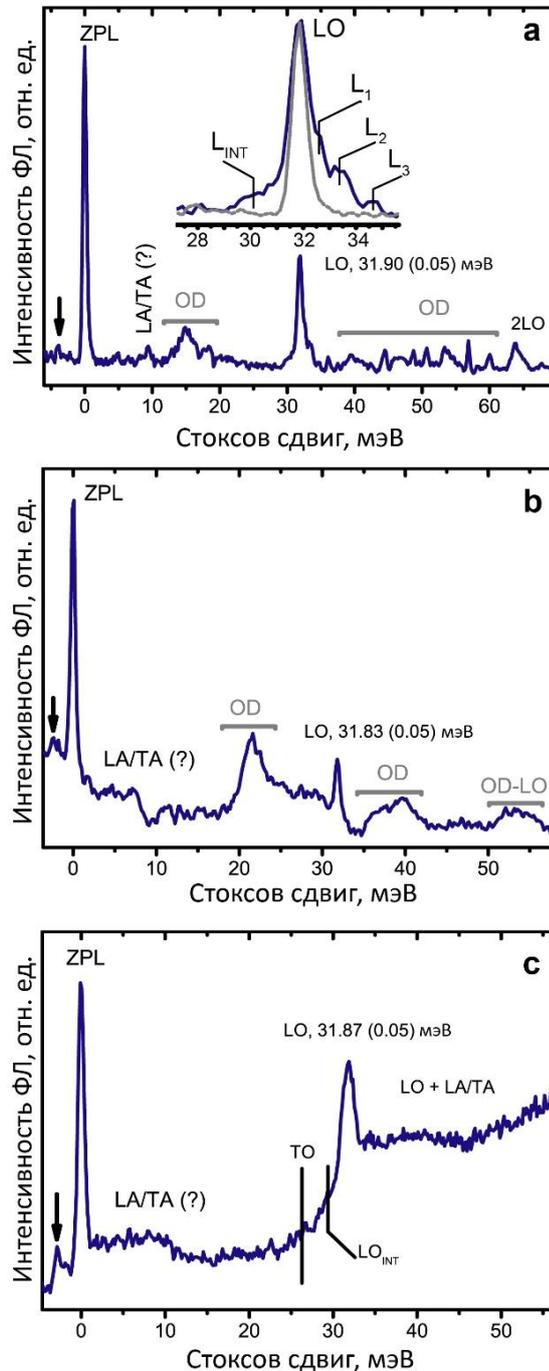


Рис. 45. Спектры излучения одиночных ДАП с участием мелкого (а), водородоподобного (b) и глубокого акцептора (с). На вставке панели (а) более детально приведена структура спектра в области LO фононного повторения. Энергия отсчитывается от бесфононной линии излучения (ZPL). LO_{INT} и $LO_{1,2,3}$ обозначают оптический фонон ZnMgSSe и локальные фононные моды, соответственно. «OD» обозначает излучения других ДАП, не связанных с исследуемыми.

Наряду с характерной энергией и величиной уширения основного (LO) фононного повторения полученные данные позволяют зарегистрировать вклад и от других фононных мод. В частности, для мелкого акцептора регистрируется коротковолновое плечо (L_{INT}) со Стоксовым сдвигом ~ 30 мэВ, которое может быть интерпретировано как оптический фонон в слоях ZnMgSSe, и серия пиков со Стоксовыми сдвигами 32.6 мэВ, 33.4 мэВ, 34.6 мэВ, соответственно. Так как три данных пика выпадают из области допустимых значений энергий для оптических фононов в ZnSe, они могут быть связаны с локальными фононными модами, связанными с акцепторным центром. Из-за значительного усиления электрон-фононной связи для глубокого акцептора регистрируется качественно иная картина: наряду с LO фононом ZnSe и ZnMgSSe отчетливо виден вклад акустических (LA/TA) фононов, поперечных оптических (TO) фононов и двухфононные комбинации (LO+LA/TA).

Отдельно следует отметить появление дополнительного коротковолнового сателлита у бесфононной линии излучения ДАП (помечен стрелкой на рис. 45). Подобный сателлит регистрировался для подавляющего большинства исследованных нами излучателей, что косвенно указывает на его связь с основной бесфононной линией ДАП. В результате поляризационного взаимодействия между электроном и дыркой, малое расстояние между примесями должно приводить к снятию вырождения всех состояний акцепторного центра, преобразующихся по неприводимому представлению Γ^8 , в том числе, основного состояния [93]. Поэтому возможная причина появления дополнительного сателлита может быть связана с тепловым заселением более высоких подуровней тонкой структуры акцепторного центра, возникающей за счет взаимодействия между двумя дефектами в ДАП или исходной низкой симметрии акцепторного центра.

Таким образом, исследована низкотемпературная (5 К) МФЛ КЯ ZnSe/ZnMgSSe в спектральных диапазонах, соответствующих излучению ДАП с участием мелких (~ 85 мэВ и ~ 120 мэВ) и глубоких (~ 230 мэВ) акцепторов. В каждом из двух перечисленных диапазонов обнаружены изолированные квантовые излучатели, для которых характерны (1) сильная связь с решеткой Zn(Mg,S)Se и (2) скачкообразные биения бесфононной линии излучения с течением времени на масштабах до 10 мэВ. Данный тип излучателей отождествлен с излучением одиночных ДАП.

Показано, что, по крайней мере, для некоторых излучателей указанного типа удается подобрать время записи спектра ФЛ, при котором бесфононная линия излучения, в среднем, претерпевает менее одного скачка. Именно возможность достижения условий, при которых отдельная ДАП характеризуется, хоть и флуктуирующей по положению, но достаточно узкой

спектральной линией излучения, играет решающее значения для выделения одиночной пары дефектов.

Описанный выше режим записи спектров излучения для пары из двух дефектов, позволяет реализовать квантовое зондирование акцептора (донора), при условии, что свойства донора (акцептора) в паре известны. Применимость данного метода продемонстрирована на простейших примерах – определении частот активных в люминесценции фононов для одиночных акцепторных центров различного типа. Расширение описанного подхода на электронную подсистему дефектов, например, используя спектроскопию возбуждения люминесценции для одиночных ДАП, может представлять интерес для развития оптических методов исследования сложных дефектов в сильно разупорядоченных системах.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Разработан и реализован неразрушающий метод визуализации дефектной структуры на основе измерений низкотемпературной МФЛ, позволяющий выделять отдельные люминесцентные центры, сформированные фрагментами ядер дислокаций в кубических полупроводниках A_2B_6 , и исследовать электронную подсистему этих центров.

2. При низких (5 К) температурах в условиях оптического возбуждения выше края фундаментального поглощения обнаружены признаки фазового перехода «электронно-дырочная плазма – экситонные состояния» в неравновесной электронно-дырочной системе, связанной с ядрами частичных дислокаций в кристаллах A_2B_6 . Возникающие в результате фазового перехода экситонные состояния проявляются в виде изолированных (квантовых) излучателей, характеризующихся узкой линией излучения, высокой степенью линейной поляризации и слабой связью с решеткой через фрелиховский механизм электрон-фононного взаимодействия.

3. Показано, что картирование сигнала низкотемпературной фотолюминесценции, разрешенной по поляризации, позволяет восстановить картину распространения частичных дислокаций в объемных материалах A_2B_6 и гетероструктурах на их основе. В частности, установлено, что в пленках CdTe/Si (1 0 3) ядра частичных дислокаций Шокли привязаны к выделенному направлению семейства $\langle 1\ 1\ 0 \rangle$, в то время как для пленок CdTe/GaAs (1 0 3) отсутствует выделенное направление $\langle 1\ 1\ 0 \rangle$ в пространственной ориентации дислокаций Шокли. Данные особенности позволили объяснить ухудшение качества КРТ слоев, выращенных на виртуальных подложках CdTe/Si (1 0 3).

4. Показано, что использование сфокусированного лазерного излучения с длиной волны 1053 нм позволяет локально перестраивать структуру дислокационных ядер в CdTe, не воздействуя на невозмущенную кристаллическую решетку. При гелиевых температурах описанная процедура локального лазерного отжига допускает *in situ* контроль, основанный на анализе изолированных (квантовых) излучателей, сформированных дислокационными ядрами.

5. На основе измерений спектров низкотемпературной МФЛ гетероструктур ZnSe/ZnMgSSe/GaAs продемонстрировано существование квантовых излучателей, для которых характерны сильная связь с решеткой и скачкообразные биения бесфононной линии излучения с течением времени на масштабах до 10 мэВ. Данный тип излучателей отождествлен с люминесценцией одиночных ДАП. Показано, что анализ обнаруженных излучателей позволяет реализовать квантовое зондирование отдельного акцептора (донора), при условии, что свойства донора (акцептора) в паре известны.

Благодарности

Автор выражает особую благодарность сотрудникам ОФТТ ФИАН без которых было бы невозможно проведение данной работы. В частности, автор выражает благодарность Кривобоку Владимиру Святославовичу за научное руководство и помощь в работе над текстами публикаций и диссертации, Николаеву Сергею Николаевичу за обучение экспериментальным методикам и методам обработки результатов, Багаеву Виктору Сергеевичу и Онищенко Евгению Евгеньевичу за полезное обсуждение результатов, Чернопицкому Максиму Александровичу, Аминеву Денису Фагимовичу и, особенно, Литвинову Дмитрию Александровичу за помощь в проведении экспериментальных измерений, а также Пручкиной Анне Артёмовне за корректировку текстов статей и помощь в поиске литературы.

Автор также благодарит научный коллектив АО «Гиредмет», в частности, А. А. Силину и Н. А. Смирнову и научный коллектив Института физики полупроводников им. А.В. Ржанова СО РАН, в частности, Д. В. Марина, Н. Н. Михайлова и М. В. Якушева за предоставленные образцы.

Список сокращений и условных обозначений

- A^0X – экситон, связанный на нейтральном доноре
- BE –bound exciton – связанный экситон
- DA – линия излучения донорно-акцепторных пар
- D^0X, D^+X – экситон, связанный на нейтральном доноре; экситон, связанный на заряженном доноре
- e-A – переход зона-примесь с участием электрона и акцептора
- h-D – переход зона-примесь с участием дырки и донора
- LO – longitudinal optical – продольный оптический (фонон)
- TO – transverse optical – поперечный оптический (фонон)
- X_{lh}, X_{hh} – экситонный переход с участием лёгкой дырки; экситонный переход с участием тяжёлой дырки
- ZPL –zero-phonon line – бесфононная линия
- ГЦК – гранецентрированная кубическая
- ДАП – донорно-акцепторная пара
- ИК – инфракрасный
- КРТ – кадмий-ртуть-теллур
- КЧ – квазичастица
- КЯ – квантовая яма
- МЛЭ – молекулярно-лучевая эпитаксия
- МФЛ – микрофотолюминесценция
- ПЗС – прибор с зарядовой связью
- СПЭМ – сканирующая просвечивающая электронная микроскопия
- СЭПЭ – спектроскопия энергетических потерь электронов
- ФЛ – фотолюминесценция
- ЭПК –экситонно-примесный комплекс

Список литературы

1. Kweon K. E., Åberg D., Lordi V. First-principles study of atomic and electronic structures of 60° perfect and 30°/90° partial glide dislocations in CdTe //Physical Review B. – 2016. – Vol. 93. – №. 17. – P. 174109.
2. Carrier separation at dislocation pairs in CdTe/ C. Li, Y. Wu, T. J. Pennycook et al. // Physical Review Letters. – 2013. – Vol. 111. – №. 9. – P. 096403.
3. Stability and electronic structure of the low- Σ grain boundaries in CdTe: a density functional study/ J. S. Park, J. Kang, J. H. Yang et al. //New Journal of Physics. – 2015. – Vol. 17. – №. 1. – P. 013027.
4. Backofen R., Elder K. R., Voigt A. Controlling grain boundaries by magnetic fields //Physical Review Letters. – 2019. – Vol. 122. – №. 12. – P. 126103.
5. Park J. S., Kim S., Walsh A. Opposing effects of stacking faults and antisite domain boundaries on the conduction band edge in kesterite quaternary semiconductors //Physical Review Materials. – 2018. – Vol. 2. – №. 1. – P. 014602.
6. Extended point defects in crystalline materials: Ge and Si/ N. E. B. Cowern, S. Simdyankin, C. Ahn et al. //Physical Review Letters. – 2013. – Vol. 110. – №. 15. – P. 155501.
7. Atomic and electronic structure of Lomer dislocations at CdTe bicrystal interface/ C. Sun, T. Paulauskas, F. G. Sen et al. //Scientific Reports. – 2016. – Vol. 6. – №. 1. – P. 1-12.
8. Understanding individual defects in CdTe thin-film solar cells via STEM: From atomic structure to electrical activity/ C. Li, J. Poplawsky, Y. Yan et al. //Materials Science in Semiconductor Processing. – 2017. – Vol. 65. – P. 64-76.
9. Single-crystal CdTe solar cells with V_{oc} greater than 900 mV/ J. N. Duenow, J. M. Burst, D. S. Albin et al. //Applied Physics Letters. – 2014. – Vol. 105. – №. 5. – P. 053903.
10. Thin film cadmium telluride charged particle sensors for large area neutron detectors/ J. W. Murphy, L. Smith, J. Calkins et al. //Applied Physics Letters. – 2014. – Vol. 105. – №. 11. – P. 112107.
11. Direct thermal growth of large scale Cl-doped CdTe film for low voltage high resolution X-ray image sensor/ S. Lee, J. S. Kim, K. R. Ko et al. //Scientific Reports. – 2018. – Vol. 8. – №. 1. – P. 1-9.
12. 2 mJ room temperature Fe: CdTe laser tunable from 5.1 to 6.3 μm / M. P. Frolov, Y. V. Korostelin, V. I. Kozlovsky et al. //Optics Letters. – 2019. – Vol. 44. – №. 22. – P. 5453-5456.
13. Influence of dislocation strain fields on the diffusion of interstitial iron impurities in silicon/ B. Ziebarth, M. Mrovec, C. Elsässer et al. //Physical Review B. – 2015. – Vol. 92. – №. 11. – P. 115309.

14. Point defect segregation and its role in the detrimental nature of Frank partials in Cu(In, Ga)Se₂ thin-film absorbers/ E. S. Sanli, D. Barragan-Yani, Q. M. Ramasse et al. //Physical Review B. – 2017. – Vol. 95. – №. 19. – P. 195209.
15. Strain and oxygen vacancy ordering in SrTiO₃: Diffuse x-ray scattering studies/ Y. Kim, A. S. Disa, T. E. Babakol et al. //Physical Review B. – 2015. – Vol. 92. – №. 6. – P. 064105.
16. Chemical decomposition along dislocations during plastic deformation/ Z. Yang, W. Hu, L. Zhang et al. //Physical Review Materials. – 2019. – Vol. 3. – №. 3. – P. 033602.
17. Антистоксова люминесценция объемного β -InSe и его тонких пленок при оптическом ИК-возбуждении/ С. Н. Николаев, М. А. Чернопицкий, В. С. Багаев [и др.]// Письма в ЖЭТФ. – 2020. – Т. 112. – №. 3. – С. 160-164.
18. Dean P. J., Herbert D. C. Bound excitons in semiconductors //Excitons. – Springer, Berlin, Heidelberg, 1979. – P. 55-182.
19. Brinkman W. F., Rice T. M., Bell B. The excitonic molecule //Physical Review B. – 1973. – Vol. 8. – №. 4. – P. 1570-1580.
20. Beni G., Rice T. M. Theory of electron-hole liquid in semiconductors //Physical Review B. – 1978. – Vol. 18. – №. 2. – P. 768-785.
21. Probing excitonic dark states in single-layer tungsten disulphide/ Z. Ye, T. Cao, K. O'Brien et al. //Nature. – 2014. – Vol. 513. – №. 7517. – P. 214-218.
22. Laturia A., Van de Put M. L., Vandenberghe W. G. Dielectric properties of hexagonal boron nitride and transition metal dichalcogenides: from monolayer to bulk //npj 2D Materials and Applications. – 2018. – Vol. 2. – №. 1. – P. 1-7.
23. Scaling universality between band gap and exciton binding energy of two-dimensional semiconductors/ Z. Jiang, Z. Liu, Y. Li et al. //Physical Review Letters. – 2017. – Vol. 118. – №. 26. – P. 266401.
24. Kidd D. W., Zhang D. K., Varga K. Binding energies and structures of two-dimensional excitonic complexes in transition metal dichalcogenides //Physical Review B. – 2016. – Vol. 93. – №. 12. – P. 125423.
25. Zheng X., Zhang X. Excitons in two-dimensional materials //Advances in Condensed-Matter and Materials Physics-Rudimentary Research to Topical Technology. – IntechOpen, 2019. –29 с.
26. Kanemitsu Y. Excitons in semiconducting carbon nanotubes: diameter-dependent photoluminescence spectra //Physical Chemistry Chemical Physics. – 2011. – Vol. 13. – №. 33. – P. 14879-14888.
27. The dispersion of excitons, polaritons and biexcitons in direct-gap semiconductors/ B. Hönerlage, R. Levy, J. B. Grun et al. //Physics Reports. – 1985. – Vol. 124. – №. 3. – P. 161-253.

28. Bound biexcitons in II–VI semiconductors/ B. S. Razbirin, D. K. Nel'son, J. Erland et al. //Solid State Communications. – 1995. – Vol. 93. – №. 1. – P. 65-70.
29. Probing trions at chemically tailored trapping defects/ H. Kwon, M. Kim, M. Nutz et al. //ACS Central Science. – 2019. – Vol. 5. – №. 11. – P. 1786-1794.
30. Шкловский Б.И., Эфрос А.Л. Электронные свойства легированных полупроводников –Москва: Наука, 1979. – 416 с.
31. Резонансная спектроскопия донорных и акцепторных центров в компенсированном теллуриде кадмия/ В. С. Багаев, В. С. Кривобок, Е. Е. Онищенко [и др.]// ЖЭТФ. – 2011. – Т. 140. – №. 5. – С. 929-941.
32. Molva F., Chamonal J. P., Pautrat J. L. Shallow acceptors in cadmium telluride // Physica Status Solidi (b). – 1982. – Vol. 109. – №. 2. – P. 635-644.
33. Рашба Э.И., Гургеншвили Г.Э. К теории краевого поглощения в полупроводниках// Физика твёрдого тела. – 1962. – Т. 4. – №. 4. – С. 1029-1031.
34. Novel recombination mechanism for interacting bound-exciton complexes in Cu-doped ZnTe/ P. O. Holtz, B. Monemar, H. P. Gislason et al. //Physical Review B. – 1985. – Vol. 32. – №. 6. – P. 3730-3744.
35. Role of electronegativity in semiconductors: Isoelectronic S, Se, and O in ZnTe/ M. J. Seong, H. Alawadhi, I. Miotkowski et al. //Physical Review B. – 2000. – Vol. 62. – №. 3. – P. 1866-1872.
36. Ландау, Л. Д., Лифшиц, Е. М. Квантовая механика (нерелятивистская теория). — Издание 3-е, переработанное и дополненное. — М.: Наука, 1974. — 752 с. — («Теоретическая физика», том III).
37. Huang K., Rhys A. Theory of light absorption and non-radiative transitions in F-centres //Selected Papers Of Kun Huang: (With Commentary). – 2000. – P. 74-92.
38. Markham J. J. Interaction of normal modes with electron traps //Reviews of Modern Physics. – 1959. – Vol. 31. – №. 4. – P. 956-989.
39. Huang K. Lattice relaxation and multiphonon transitions //Contemporary Physics. – 1981. – Vol. 22. – №. 6. – P. 599-612.
40. Alkauskas A., McCluskey M. D., Van de Walle C. G. Tutorial: Defects in semiconductors— Combining experiment and theory //Journal of Applied Physics. – 2016. – Vol. 119. – №. 18. – P. 181101.
41. Zhang Y. Applications of Huang–Rhys theory in semiconductor optical spectroscopy //Journal of Semiconductors. – 2019. – Vol. 40. – №. 9. – P. 091102.
42. Dean P. J. Comparison of MOCVD-Grown with Conventional II-VI Materials Parameters for EL Thin Films // Physica Status Solidi (a). – 1984. – Vol. 81. – №. 2. – P. 625-646.

43. Бойко В. С., Гарбер Р. И., Косевич А. М. Обратимая пластичность кристаллов. – Москва: Наука, 1991. – 280 с.
44. Frank F. C., Nicholas J. F. CXXXVIII. Stable dislocations in the common crystal lattices //The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science. – 1953. – Vol. 44. – №. 358. – P. 1213-123
45. Hirth J. P., Lothe J. Theory of Dislocations. –2nd ed. –Malabar: Krieger, 1982. – 857 с.
46. Hull D., Bacon D. J. Introduction to Dislocations. – 5th ed. – Butterworth-Heinemann, 2011. –257 с.
47. Hornstra J. Dislocations in the diamond lattice //Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 1958. – Vol. 5. – №. 1-2. – P. 129-141.
48. From atomic structure to photovoltaic properties in CdTe solar cells/ C. Li, J. Poplawsky, Y. Wu et al. //Ultramicroscopy. – 2013. – Vol. 134. – P. 113-125.
49. Core structures of dislocations within CdTe grains/ C. Li, T. J. Pennycook, D. N. Leonard et al. //MRS Online Proceedings Library. – 2013. – Vol. 1526. – №. 1. – P. 1-6.
50. Lu P., Smith D. J. Dissociated 60° dislocations in CdTe studied by high-resolution electron microscopy //Philosophical Magazine B. – 1990. – Vol. 62. – №. 4. – P. 435-450.
51. Velocities of Screw and 60°-Dislocations in Silicon/ A. George, C. Escaravage, G. Champier et al. // Physica Status Solidi (b). – 1972. – Vol. 53. – №. 2. – P. 483-496.
52. Marklund S. Electron states associated with the core region of the 60° dislocation in silicon and germanium // Physica Status Solidi (b). – 1978. – Vol. 85. – №. 2. – P. 673-681.
53. George A., Champier G. Velocities of screw and 60° dislocations in n-and p-type silicon //Physica Status Solidi (a). – 1979. – Vol. 53. – №. 2. – P. 529-540.
54. Zhu J. G., Carter C. B. 60° dislocations in (001) GaAs/Si interfaces //Philosophical Magazine A. – 1990. – Vol. 62. – №. 3. – P. 319-328.
55. Constricted dislocations and their use for TEM measurements of the velocities of edge and 60° dislocations in silicon. A new approach to the problem of kink migration/ H. Gottschalk, N. Hiller, S. Sauerland et al. //Physica Status Solidi (a). – 1993. – Vol. 138. – №. 2. – P. 547-555.
56. Holt D. B. Defects in the sphalerite structure //Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 1962. – Vol. 23. – №. 10. – P. 1353-1362.
57. Louchet F., Thibault-Desseaux J. Dislocation cores in semiconductors. From the «shuffle or glide» dispute to the «glide and shuffle» partnership //Revue de Physique Appliquée. – 1987. – Vol. 22. – №. 4. – P. 207-219.
58. Three-dimensional imaging of individual hafnium atoms inside a semiconductor device/ K. van Benthem, A. R. Lupini, M. Kim et al. //Applied Physics Letters. – 2005. – Vol. 87. – №. 3. – P. 034104.

59. Borisevich A. Y., Lupini A. R., Pennycook S. J. Depth sectioning with the aberration-corrected scanning transmission electron microscope //Proceedings of the National Academy of Sciences. – 2006. – Vol. 103. – №. 9. – P. 3044-3048.
60. Three-dimensional ADF imaging of individual atoms by through-focal series scanning transmission electron microscopy/ K. van Benthem, A. R. Lupini, M. P. Oxley et al. //Ultramicroscopy. – 2006. – Vol. 106. – № 11-12. – P. 1062-1068.
61. Pennycook S. J., Jesson D. E. High-resolution incoherent imaging of crystals //Physical Review Letters. – 1990. – Vol. 64. – №. 8. – P. 938.
62. Pennycook S. J., Jesson D. E. High-resolution Z-contrast imaging of crystals //Ultramicroscopy. – 1991. – Vol. 37. – №. 1-4. – P. 14-38.
63. Van Dyck D., Chen J. H. A simple theory for dynamical electron diffraction in crystals //Solid State Communications. – 1999. – Vol. 109. – №. 8. – P. 501-505.
64. Geuens P., Van Dyck D. The S-state model: a work horse for HRTEM //Ultramicroscopy. – 2002. – Vol. 93. – №. 3-4. – P. 179-198.
65. De Beeck M. O., Van Dyck D., Coene W. Wave function reconstruction in HRTEM: the parabola method //Ultramicroscopy. – 1996. – Vol. 64. – №. 1-4. – P. 167-183.
66. Geuens P., Dyck D. V., The s-state model for electron channeling in high-resolution electron microscopy, in: P. W. Hawkes (Ed.), Advances in Imaging and Electron Physics, 136, 2005. –111 с.
67. Quantitative atomic resolution mapping using high-angle annular dark field scanning transmission electron microscopy/ S. Van Aert, J. Verbeeck, R. Erni et al. //Ultramicroscopy. – 2009. – Vol. 109. – №. 10. – P. 1236-1244.
68. Оптические и электрофизические свойства дефектов в высокочистом CdTe/ В. С. Багаев, Ю. В. Клевков, С. А. Колосов [и др.]// Физика твёрдого тела. – 2010. – Т. 52. – №. 1. – С. 37-42.
69. Излучение, связанное с протяженными дефектами в эпитаксиальных слоях ZnTe/GaAs и многослойных структурах/ Е. Ф. Венгер, Ю. Г. Садофьев, Г. Н. Семенова [и др.] // Физика и техника полупроводников. – 2000. – Т. 34. – №. 1. – С. 13-18.
70. Фотолюминесценция кристаллического ZnTe, выращенного при отклонении от термодинамического равновесия/ В. С. Багаев, Ю. В. Клевков, В. В. Зайцев [и др.] // Физика твёрдого тела. – 2005. – Т. 47. – №. 4. – С. 583-590.
71. Temperature dependence of strain in ZnSe (epilayer)/GaAs (epilayer)/ R. J. Thomas, B. Rockwell, H. R. Chandrasekhar et al. //Journal of Applied Physics. – 1995. – Vol. 78. – №. 11. – P. 6569-6573.
72. Экситонное излучение тонких кристаллических плёнок Zn(S)Se, размещённых в полости микрорезонаторов на основе аморфных диэлектрических покрытий/ В. И. Козловский,

В. С. Кривобок, П. И. Кузнецов [и др.] // Физика и техника полупроводников. – 2016. – Т. 50. – №. 1. – С. 9-16.

73. Optical properties of $Zn_{1-x}Mg_xS_ySe_{1-y}$ epitaxial layers for blue-green laser applications/ U. Lunz, B. Jobst, S. Einfeldt et al. //Journal of Applied Physics. – 1995. – Vol. 77. – №. 10. – P. 5377-5380.

74. Observation of photoluminescence related to Lomer–Cottrell-like dislocations in ZnSe epilayers grown on in situ cleaved (110) GaAs surfaces/ M. Kutrowski, T. Wojtowicz, G. Cywinski et al. //Journal of Applied Physics. – 2005. – Vol. 97. – №. 1. – P. 013519.

75. Dodson B. W., Tsao J. Y. Relaxation of strained-layer semiconductor structures via plastic flow //Applied Physics Letters. – 1987. – Vol. 51. – №. 17. – P. 1325-1327.

76. Anisotropic polarization of dislocation-related luminescence in thin ZnSe films/ L. Worschech, W. Ossau, A. Waag et al. //Physica B: Condensed Matter. – 1999. – Vol. 273. – P. 895-897.

77. Optical characterization of isolated Se (g)-type misfit dislocations and their influence on strain relief in thin ZnSe films/ U. Hilpert, J. Schreiber, L. Worschech et al. //Journal of Physics: Condensed Matter. – 2000. – Vol. 12. – №. 49. – P. 10169-10174.

78. Негрий В. Д., Осипьян Ю. А. Особенности люминесценции сульфида кадмия, деформированного при низких температурах// Физика твёрдого тела. – 1982. – Т. 24. – №. 2. – С. 344-348

79. Примесно-дефектное излучение нелегированных монокристаллов $Cd_{1-x}Zn_xTe$ вблизи края собственного поглощения/ В. С. Кривобок, И. А. Денисов, Е. Н. Можевитина et al. // Физика и техника полупроводников. – 2016. – Т. 58. – №. 5. – С. 950-960.

80. Photoluminescence and absorption studies of defects in CdTe and $Zn_xCd_{1-x}Te$ crystals/ C. B. Davis, D. D. Allred, A. Reyes-Mena et al. //Physical Review B. – 1993. – Vol. 47. – №. 20. – P. 13363-13369.

81. Acceptor states in CdTe and comparison with ZnTe. General trends/ E. Molva, J. L. Pautrat, K. Saminadayar et al. //Physical Review B. – 1984. – Vol. 30. – №. 6. – P. 3344-3354.

82. High-temperature stability of electron transport in semiconductors with strong spin-orbital interaction/ G. Tomaka, J. Grendysa, P. Śliż et al. //Physical Review B. – 2016. – Vol. 93. – №. 20. – P. 205419.

83. Photoluminescence of Molecular Beam Epitaxy-Grown Mercury Cadmium Telluride: Comparison of HgCdTe/GaAs and HgCdTe/Si Technologies/ K. D. Mynbaev, N. L. Bazhenov, S. A. Dvoretzky et al. //Journal of Electronic Materials. – 2018. – Vol. 47. – №. 8. – P. 4731-4736.

84. Electrical properties of the $\text{Hg}_{0.7}\text{Cd}_{0.3}\text{Te}$ films grown by MBE method on Si (0 1 3) substrates/ V. S. Varavin, D. V. Marin, D. A. Shefer et al. // *Infrared Physics & Technology*. – 2018. – Vol. 94. – P. 11-15.
85. Molecular-beam epitaxy of narrow-band $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$. Equipment and technology/ Y. G. Sidorov, S. A. Dvoretzki, N. N. Mikhailov et al. // *Journal of Optical Technology*. – 2000. – Vol. 67. – №. 1. – P. 31-36.
86. Гетероструктуры HgCdTe на подложках Si(310) для инфракрасных фотоприемников средневолнового спектрального диапазона/ М. В. Якушев, Д. В. Брунев, В. С. Варавин [и др.]// *Физика и техника полупроводников*. – 2011. – Т. 45. – №. 3. – С. 396-402.
87. Наблюдение антифазных доменов в пленках $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ на кремнии методом фазового контраста в атомно-силовой микроскопии/ И. В. Сабина, А. К. Гутаковский, Ю. Г. Сидоров [и др.] // *Письма в ЖЭТФ*. – 2005. – Т. 82. – №. 5. – С. 326-330.
88. Влияние размытия гетерограницы на свойства экситонных состояний в квантовых ямах $\text{Zn}(\text{Cd})\text{Se}/\text{ZnMgSSe}$ / А. Ф. Адиятуллин, В. В. Белых, В. И. Козловский [и др.] // *ЖЭТФ*. – 2012. – Т. 142. – №. 5. – С. 1005-1019.
89. Grain-boundary-enhanced carrier collection in CdTe solar cells/ C. Li, Y. Wu, J. Poplawsky et al. // *Physical Review Letters*. – 2014. – Vol. 112. – №. 15. – P. 156103.
90. Low-temperature spatially resolved micro-photoluminescence mapping in CdZnTe single crystals/G. Yang, A. E. Bolotnikov, Y. Cui et al. // *Applied Physics Letters*. – 2011. – Vol. 98. – №. 26. – P. 261901.
91. Carrier decay and diffusion dynamics in single-crystalline cdTe as seen via microphotoluminescence/ B. Fluegel, K. Alberi, M. J. DiNezza et al. // *Physical Review Applied*. – 2014. – Vol. 2. – №. 3. – P. 034010.
92. Энциклопедия технологии полупроводниковых материалов под ред. К.А. Джексона, В. Шрётера. – Т.1 – Воронеж: «Водолей», 2004. –987 с.
93. Two types of isolated (quantum) emitters related to dislocations in crystalline CdZnTe/ V. S. Krivobok, S. N. Nikolaev, S. I. Chentsov et al. // *Journal of Luminescence*. – 2018. – Vol. 200. – P. 240-247.
94. Self-compensation in arsenic doping of CdTe/ T. Ablekim, S. K. Swain, W. J. Yin et al. // *Scientific Reports*. – 2017. – Vol. 7. – №. 1. – P. 1-9.
95. Localization of Y luminescence at glide dislocations in cadmium telluride/ S. Hildebrandt, H. Uniewski, J. Schreiber et al. // *Journal de Physique III*. – 1997. – Vol. 7. – №. 7. – P. 1505-1514.
96. Exciton gas compression and metallic condensation in a single semiconductor quantum wire/ B. Alén, D. Fuster, G. Muñoz-Matutano et al. // *Physical Review Letters*. – 2008. – Vol. 101. – №. 6. – P. 067405.

97. Molecular dynamics studies of dislocations in CdTe crystals from a new bond order potential/ X. Zhou, D. K. Ward, B. M. Wong et al. //The Journal of Physical Chemistry C. – 2012. – vol. 116. – №. 33. – P. 17563-17571.
98. Tomonaga S. Remarks on Bloch's method of sound waves applied to many-fermion problems //Progress of Theoretical Physics. – 1950. – Vol. 5. – №. 4. – P. 544-569.
99. Luttinger J. M. An exactly soluble model of a many-fermion system //Journal of Mathematical Physics. – 1963. – Vol. 4. – №. 9. – P. 1154-1162.
100. Spectroscopy of the phosphorus impurity in ZnSe epitaxial layers grown by molecular-beam epitaxy/ G. Neu, E. Tournié, C. Morhain et al. //Physical Review B. – 2000. – Vol. 61. – №. 23. – P. 15789.
101. Photoluminescence study of II–VI semiconductors by using radioactive ^{71}As dopants/ S. Lany, J. Hamann, V. Ostheimer et al. //Physica B: Condensed Matter. – 2001. – Vol. 302. – P. 114-122.
102. Spectral diffusion of the exciton transition in a single self-organized quantum dot/ J. Seufert, R. Weigand, G. Bacher et al. //Applied Physics Letters. – 2000. – Vol. 76. – №. 14. – P. 1872-1874.
103. Effects of photoinduced charge redistribution on excitonic states in Zn (Cd) Se/ZnMgSSe quantum wells/ A. F. Adiyatullin, S. V. Shevtsov, D. E. Sviridov et al. //Journal of Applied Physics. – 2013. – Vol. 114. – №. 16. – P. 163524.
104. Tews H., Venghaus H., Dean P. J. Excited states of shallow acceptors in ZnSe //Physical Review B. – 1979. – Vol. 19. – №. 10. – P. 5178.
105. Compensating acceptors and donors in nitrogen δ -doped ZnSe layers studied by photoluminescence and photoluminescence excitation spectroscopy/ Z. Zhu, G. D. Brownlie, G. Horsburgh et al. //Applied Physics Letters. – 1995. – Vol. 67. – №. 15. – P. 2167-2169.
106. Raman scattering from ZnSe nanolayers/ D. Nesheva, M. J. Scepanovic, S. Askrabic et al. //Acta Physica Polonica-Series A General Physics. – 2009. – Vol. 116. – №. 1. – P. 75-77.