

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**

1.3.8 – физика конденсированного состояния

Автореферат

диссертация на соискание учёной степени

кандидата физико-математических наук

Москва – 2021

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Физическом институте им. П.Н. Лебедева Российской академии наук (ФИАН)

Научный кандидат физико-математических наук
руководитель: **Кривобок Владимир Святославович**

Официальные доктор физико-математических наук, доцент
оппоненты: **Константинова Елизавета Александровна**
профессор кафедры Общей физики и
молекулярной электроники
Московского государственного университета им.
М. В. Ломоносова

доктор физико-математических наук, профессор
Ильичёв Эдуард Анатольевич
начальник научно-исследовательской
лаборатории функциональной электроники
Национального исследовательского университета
«Московский институт электронной техники»

Ведущая Институт физики твёрдого тела им.
организация: Ю. А. Осипьяна Российской академии наук

Защита состоится «21» декабря 2021 г. в 11:00 на заседании диссертационного совета 24.1.262.01 на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Физический институт им. П.Н. Лебедева Российской академии наук по адресу: 119991, г. Москва, Ленинский пр-т, д. 53. С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФИАН и на сайте института <https://www.lebedev.ru>.

Автореферат разослан « »_____ 2021 г.

Ученый секретарь диссертационного

совета 24.1.262.01., д.ф.-м.н.

А.С. Золотько

Общая характеристика работы

Диссертационная работа посвящена экспериментальному исследованию оптических свойств протяжённых дефектов в полупроводниковых соединениях A_2B_6 и гетероструктурах на их основе методом низкотемпературной микрофотолюминесценции (МФЛ). Особое внимание уделено обнаружению и свойствам изолированных (квантовых) излучателей, связанных с дислокациями в твёрдых растворах CdZnTe, плёнках CdTe на кремнии и арсениде галлия и квантовых ямах (КЯ) ZnSe/ZnMgSSe.

Актуальность темы исследования и степень её разработанности. В настоящее время активно обсуждается влияние наиболее распространённых типов протяженных дефектов, таких как дислокации [1,2], границы зёрен [3,4], дефекты упаковки [5] и др. [6] на электронно-дырочную систему объёмных 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 протяжённые дефекты, играют решающее значение для целого ряда коммерчески востребованных технологий, в том числе, связанных с солнечной энергетикой [7-9] и изготовлением фотодетекторов различного типа [1,10,11] и источников излучения [12].

Результаты расчётов «из первых принципов» [13,14] позволяют утверждать, что при наличии оборванных межатомных связей, электронные свойства и внутренняя структура протяжённых 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 протяжённых 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 протяжённых дефектов с хорошо изученными структурными свойствами проблема экспериментального определения их электронного спектра, как правило, остается нерешённой. 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 протяжённых дефектов, могут быть преодолены с помощью выделения одиночных объектов. К таким объектам относятся изолированные (однофотонные) излучатели, образованные при участии протяжённых 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 МФЛ, позволяющий выделять отдельные люминесцентные центры, сформированные фрагментами ядер дислокаций в кубических полупроводниках A_2B_6 , и исследовать электронную структуру 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 решёткой через фрёлиховский механизм электрон-фононного взаимодействия.

4. Показано, что картирование сигнала низкотемпературной фотолюминесценции, разрешённой по поляризации, позволяет восстановить картину распространения частичных дислокаций в объёмных материалах A_2B_6 и гетероструктурах на их основе. В частности, установлено, что в плёнках CdTe/Si (1 0 3) ядра частичных дислокаций Шокли привязаны к выделенному направлению семейства $\langle 1\ 1\ 0 \rangle$, в то время как для плёнок CdTe/GaAs (1 0 3) отсутствует выделенное направление $\langle 1\ 1\ 0 \rangle$ в пространственной ориентации дислокаций Шокли.

5. Впервые продемонстрирована локальная перестройка структуры межатомных 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 решётку CdTe.

6. При низких (5 К) температурах в спектрах МФЛ КЯ на основе ZnSe впервые зарегистрированы изолированные (квантовые)

излучатели, связанные с излучением одиночных донорно-акцепторных пар (ДАП). Эти излучатели характеризуются сильной связью с решёткой и скачкообразными биениями (на масштабах до 10 мэВ) бесфононной линии излучения с течением времени.

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 характеризации электронного спектра отдельных протяжённых дефектов в полупроводниковых соединениях A_2B_6 и гетероструктурах на их основе. Такую характеризацию 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 фотolumинесценции 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 28.11.2016-2.12.2016, СПбПУ, Санкт-Петербург

2. 61 Всероссийская научная конференция МФТИ 19-27.10.2018, 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 «Нанофизика 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 и в 5 материалах научных конференций. Полный список работ приведён на странице 22 автореферата.

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.

Основное содержание работы

Во **введении** обоснована актуальность темы диссертационной работы, сформулированы цели и задачи работы, научная новизна исследований, показана практическая значимость полученных

результатов, представлены выносимые на защиту научные положения, определена структура диссертации.

Первая глава содержит обзор литературы по механизмам излучательной рекомбинации в полупроводниковых материалах (в том числе и группы A_2B_6), роли фононов в этих процессах, структурным дефектам в кубических полупроводниках и особенностям их люминесценции применительно к соединениям A_2B_6 .

В *разделе 1.1* описаны основные механизмы излучательной рекомбинации в полупроводниках с прямым краем собственного поглощения. Кратко охарактеризованы излучательные переходы в полупроводниковых кристаллах, в том числе, связанные с экситонами и экситонно-примесными комплексами, переходы зона-примесь, а также люминесценция протяжённых дефектов. Кроме того, демонстрируется принципиальная возможность обнаружения одиночных излучателей, связанных с ДАП и протяжёнными дефектами с помощью измерений низкотемпературной МФЛ.

В *разделе 1.2* обсуждается роль фононов в процессах излучательной рекомбинации. Приводится краткий вывод формулы Хуанга-Рис, а также описывается модель электронных состояний с низким фактором Хуанга-Рис для протяжённых дефектов. Так же описывается возможное отклонение от формулы Хуанга-Рис вызванные изменением кривизны адиабатических потенциалов при оптическом переходе.

В *разделе 1.3* описываются структурные свойства протяжённых дефектов в ГЦК полупроводниках A_2B_6 на основе CdTe. Приводится общее описание протяжённых дефектов, в том числе и дислокаций, а также методов по исследованию их структурных свойств. Обсуждаются существование и структурные свойства частичных дислокаций Шокли и Франка, полных дислокаций, в том числе диссоциировавших, ступенек на границе двойникования. Так же кратко охарактеризована 3D томография дислокационного ядра с помощью электронного микроскопа в режиме «Through-focus».

В *разделе 1.4* обсуждаются особенности люминесценции протяжённых дефектов в полупроводниках группы A_2B_6 . Описываются спектральные свойства Z и Y полос, связываемых с излучением дислокаций в A_2B_6 . Так же обсуждается влияние

напряжений на излучение свободных экситонов и протяжённых дефектов в полупроводниковых материалах A_2B_6 .

Во **второй главе** приведено описание установки для измерения МФЛ и исследуемых образцов.

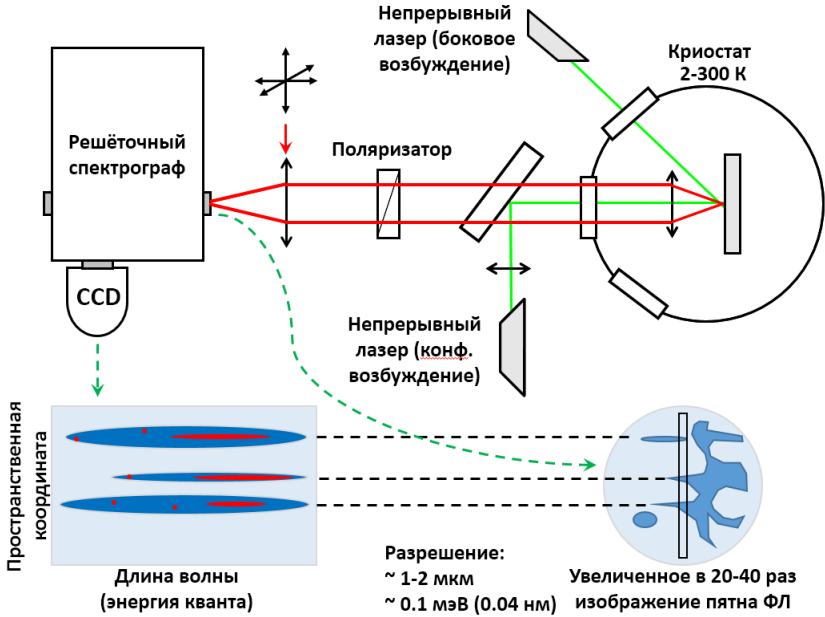


Рис. 1. Схема установки для измерения спектров МФЛ.

В *разделе 2.1* приводится описание установки по измерению МФЛ. Измерения спектров МФЛ проводились в геометрии «на отражение» при температуре 5 К (рис. 1). Помещённые в гелиевый криостат образцы (КЯ Zn(Mg)SSe/GaAs, кристаллы CdZnTe и плёнки CdTe) возбуждались излучением стационарного лазера (возможные длины волн 405 нм, 532 нм или 472 нм). Размер пятна возбуждения на образце составлял приблизительно 3 мм при плотности мощности возбуждения $\sim 0.1 \text{ Вт/см}^2$. Увеличенный в 20 раз с помощью микрообъектива и корректирующей линзы фрагмент пятна люминесценции фокусировался на входную щель решёточного спектрографа с линейной дисперсией 1.6 нм/мм . В качестве детектора излучения использовался охлаждаемый жидким азотом многоканальный, ПЗС приёмник. Выбранная ширина щели в

сочетании с размером пикселя ПЗС приёмника – 20 мкм обеспечивала спектральное разрешение не хуже 0.04 нм при пространственном разрешении ~1 мкм в центральной части матрицы. Отличительной особенностью нашей установки была жёсткая относительная фиксация образца и микрообъектива на вставке внутри криостата. Это позволяло нивелировать роль внешних вибраций и механических возмущений при измерениях МФЛ.

В *разделе 2.2* приведено описание исследуемых образцов. Для решения задачи поиска одиночных люминесцентных центров, необходимы были образцы, в которых присутствует искусственный беспорядок, приводящий к уширению линии излучения любого макроскопического ансамбля люминесцентных центров. Это было реализовано в твёрдых растворах CdZnTe, отличительной особенностью которых является заметное неоднородное уширение линий люминесценции (~3-7 мэВ) для макроскопического ансамбля дефектов, за счет случайного расположения атомов цинка в ближайшем окружении каждого излучающего дефекта. Данный, эффект сыграл решающее значение при обнаружении одиночных люминесцентных центров (с полушириной линии $\ll 3$ 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 отдельных люминесцентных центров 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.

В **третьей главе** приведены результаты обнаружения одиночных излучателей в спектрах МФЛ твёрдых растворов CdZnTe и плёнок CdTe/Si и CdTe/GaAs.

В *разделе 3.1* сообщается об обнаружении в спектрах МФЛ в области дислокационного излучения CdZnTe (Y-линия, 1.497 эВ) узких пиков, связываемых с излучением одиночных дислокаций. Для большинства пиков такого типа ширина линии излучения заметно

меньше 1 мэВ. Кроме того, их пространственный размер, как правило, определяется разрешением установки или близок к нему.

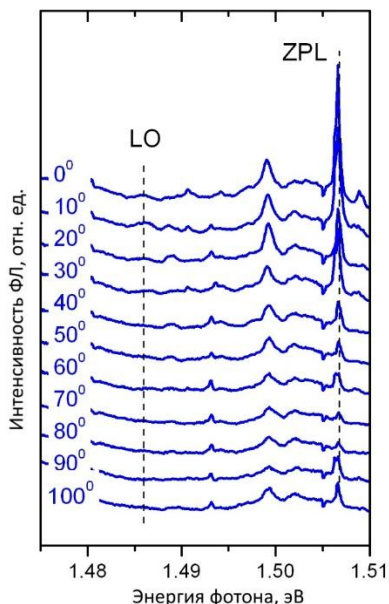


Рис. 2 Спектр МФЛ одиночного излучателя «первого типа» в CdZnTe, снятый для нескольких поляризаций. Угол 0° соответствует направлению оси поляризатора [5 5 2].

Рис. 2 иллюстрирует разрешённые по поляризации спектры для области микронного размера. Как видно из рис. 2 для одиночного излучателя в районе 1.50 эВ регистрируется фонное повторение, сдвинутое от бесфонной линии (ZPL) на ~ 21 мэВ. Данная величина соответствует энергии продольного оптического (LO) фона в кристаллах CdZnTe с малым содержанием цинка, и доказывает связь излучателей с решёткой. 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 [17]. Так же, из рис. 2 следует, что бесфонная линия излучения и ее фонное повторение поляризованы в плоскости (1 -1 0) (степень поляризации 0.9). Таким образом, совокупность свойств излучателя, спектры

которого приведены на рис. 2, позволяет отождествить его с излучением ядра полной или частичной дислокации, распространяющейся вдоль направления [1 1 0].

Кроме того, в спектрах МФЛ CdZnTe в области, которая расположена на 30-50 мэВ выше обычного дислокационного излучения, были обнаружены излучатели «второго типа». Данные излучатели также демонстрируют заметную (~0.1) степень линейной поляризации и слабую связь с LO фононом CdZnTe ($s \sim 0.05$), что позволяет связать их с люминесценцией дислокаций. Отличительным свойством одиночных источников второго типа являлись гигантские (~10 мэВ) флуктуации спектрального положения и интенсивности на временах порядка минут. Биение сигнала МФЛ образует тонкую структуру, компоненты которой, флуктуируя во времени, демонстрируют антикорреляцию. 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 [1].

В *разделе 3.2* описывается идентификация одиночных излучателей, связанных с протяжёнными дефектами в плёнках CdTe/Si и CdTe/GaAs с помощью низкотемпературной МФЛ.

Основным отличием плёнок CdTe/Si от CdTe/GaAs являлось наличие выделенной системы хорошо ориентированных частичных дислокации Шокли. В плёнке CdTe/GaAs не ожидается присутствия выделенной ориентации у частичных дислокаций, но остальные свойства пленки близки к таковым для CdTe/Si.

В спектрах низкотемпературной МФЛ обеих пленок CdTe, записанных в спектральном диапазоне, соответствующем Υ_1 -линии, были обнаружены изолированные излучатели. Полуширина соответствующих линий составляла ~0.5 мэВ и менее. Связь соответствующих излучателей с кристаллической решёткой CdTe подтверждалась наличием фононных повторений, сдвинутых на энергию LO фонона CdTe (21 мэВ) от бесфононной линии. Размер излучателей на матрице прибора определяется пространственным разрешением установки. Описанная совокупность свойств излучателей указывают на то, что они сформированы отдельным дефектом, для которого исключено неоднородное уширение линии. Наряду со слабой связью излучающего состояния с решеткой ($s < 0.1$), обнаруженные точечные излучатели демонстрируют высокую $>1:10$

степень линейной поляризации, типичную для дислокационного излучения. Таким образом, излучатели в области Y_1 линии в образцах CdTe/Si и CdTe/GaAs формируются с участием дислокации.

Пространственное распределение сигнала МФЛ и статистика поляризации излучателей показаны на рис. 3. На диаграммах поляризации (рис. 3b,d), степень поляризации соответствует расстоянию до начала координат, а угол (φ) отражает ориентацию плоскости линейной поляризации.

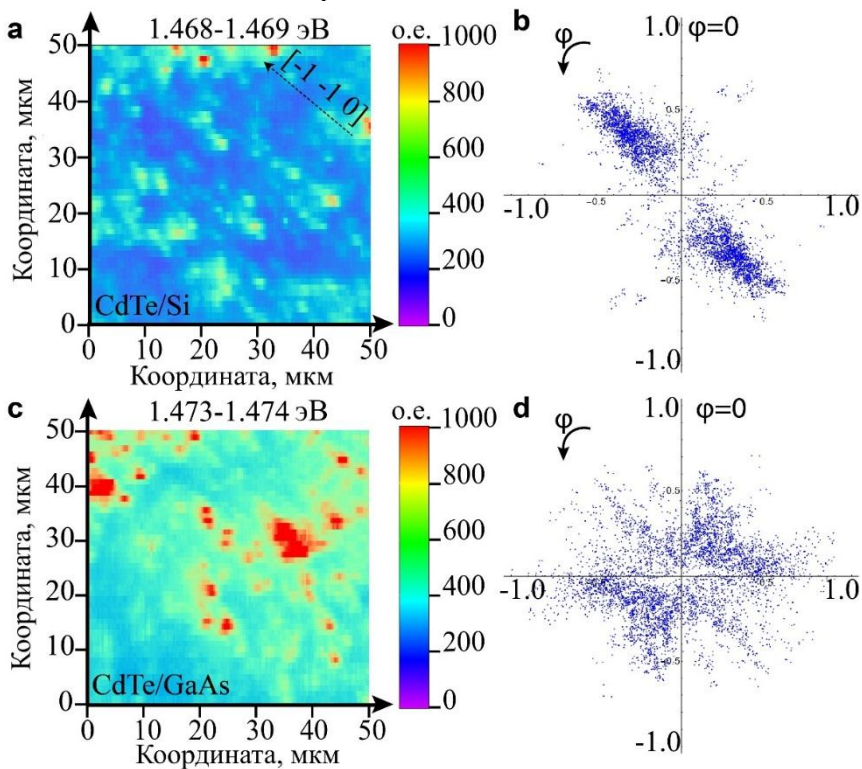


Рис. 3. Карты сигнала МФЛ (а,с,е) и статистика ориентации плоскости линейной поляризации для излучателей соответствующих Y_1 линии в плёнке CdTe/Si (а,б), Y_1 линии в плёнке CdTe/GaAs (с,д).

На рис. 3а приведена карта сигнала МФЛ, записанная для плёнки CdTe/Si в спектральном диапазоне 1.468-1.469 эВ, который соответствует Y_1 линии. На карте сигнала МФЛ наблюдается

пространственная структура, привязанная к выделенному направлению, которое помечено пунктирной стрелкой. Рис. 3b иллюстрирует статистику поляризации излучателей, измеренную в спектральном диапазоне 1.454-1.483 eV для плёнки CdTe/Si. Соответствующие излучатели отражают ориентацию слабо возмущенных фрагментов дислокационных ядер. Таким образом, из рис. 3b следует, что в плёнке CdTe/Si дислокационные ядра привязаны к одному направлению, совпадающему с выделенным направлением в пространственной ориентации дефектов на рис. 3a. Наблюдаемое на рис. 3a,b выделенное направление, в пределах погрешности эксперимента, совпадает с проекцией направления $[1\ 1\ 0]$ семейства $\langle 1\ 1\ 0 \rangle$ на плоскость поверхности $[1\ 0\ 3]$. Именно такой ориентации плоскости поляризации следует ожидать от дислокационного излучения, сформированного ядром частичной 90° дислокации Шокли [18].

Несмотря на качественное сходство спектров излучения, свойства протяжённых 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. 3c, и (2) статистика поляризации изолированных излучателей в CdTe/GaAs хоть и имеет заметную анизотропию, не привязана к выделенному направлению, см. рис. 3d. Ввиду сходства спектров ФЛ двух плёнок, естественно предположить, что статистика поляризации на рис. 3d также определяется люминесценцией частичных дислокаций, но их ядра ориентированы вдоль разных направлений семейства $\langle 1\ 1\ 0 \rangle$. 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 [19,20].

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 $\langle 1\ 1\ 0 \rangle$, соответственно.

В четвёртой главе обсуждаются признаки фазового перехода «экситонные состояния – электрон-дырочная плазма» и результаты по лазерному отжигу вблизи дислокаций.

В разделе 4.1 обсуждается эффект исчезновения одиночных излучателей в плёнках CdTe с увеличением плотности мощности накачки от 0.1 до 0.4 Вт/см². Данный эффект качественно схож с переходом от экситонного излучения к излучению плотной электронно-дырочной плазмы в квантовых проволоках [21].

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 (рис. 4), типичных для экситонных состояний. Исчезновение пиков, наблюдаемое при плотностях возбуждения ~ 0.4 Вт/см² и более, 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. В этом случае обнаруженная трансформация спектров, скорее всего, связана с фазовым переходом, который определяется подавлением экситонных состояний и образованием (вырожденной) электронно-дырочной плазмы.

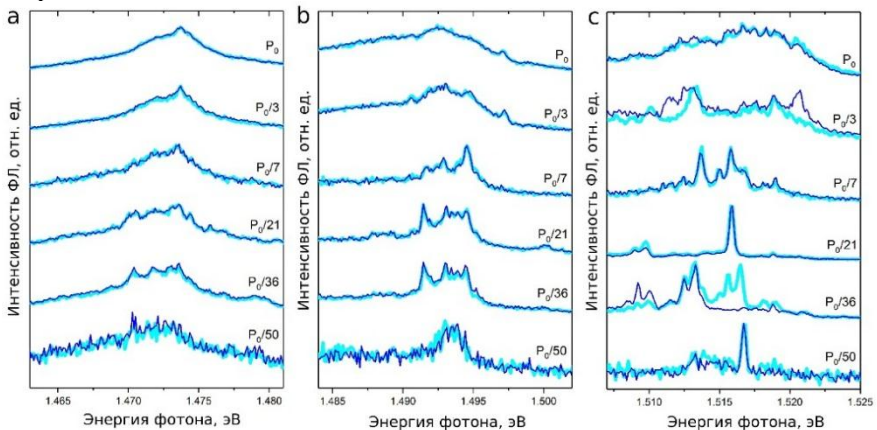


Рис. 4. Зависимость тонкой структуры Y_1 линии (а), Y_2 линии (б) и Y_3 линии (с) от плотности мощности возбуждения при температуре 5 К. Для каждой плотности мощности возбуждения приведены результаты двух измерений, выполненных последовательно друг за другом. $P_0 \sim 0.4$ Вт/см².

Для дислокационной полосы Y_3 (рис. 4с) с уменьшением плотности мощности возбуждения регистрируется формирование

узких пиков, которые демонстрируют не только резкую зависимость спектрального положения от плотности мощности возбуждения, но и обнаруживают явные признаки метастабильных состояний. В частности, при плотности мощности возбуждения ~ 10 мВт/см² 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.

В *разделе 4.2* обсуждаются результаты эксперимента по лазерному воздействию на перестроение ядер дислокаций. Для реализации такого эксперимента в схему был встроены инфракрасный импульсный лазер с длиной волны 1053 нм, мощность (8 мкДж) которого была подобрана таким образом, чтобы вызывать перестроение связей в ядре частичной дислокации, однако не воздействовать на кристаллическую решётку.

Спектры МФЛ взятые из области на расстоянии 40 мкм и 46 мкм от точки воздействия остаются неизменными до и после отжига в области края фундаментального поглощения. 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 наблюдается различная картина: для расстояния 40 мкм от точки воздействия происходит исчезновение линий изолированных излучателей после отжига. В то время как для расстояния 46 мкм наблюдается изменение спектрального положения линий изолированных излучателей, связанных с дислокациями. Это свидетельствует о перестроении картины связей в ядре частичных дислокаций под действием лазерного отжига.

В **пятой главе** приводится обсуждение свойств одиночных излучателей в КЯ ZnSe/ZnMgSSe, в том числе одиночных ДАП.

В *разделе 5.1* сообщается, что в спектрах КЯ на основе ZnSe/ZnMgSSe были обнаружены одиночные излучатели в области дислокационной люминесценции. Пространственный размер излучателя, определяется разрешением установки или близок к нему. Связь излучателя с решёткой ZnSe подтверждается наличием фоновое повторения, сдвинутого от бесфононной линии на ~ 32.0

мэВ. Спектральное положение бесфононной линии и значение фактора Хуанга-Рис $s \sim 0.1$ характерны для излучения, которое обычно связывается с дислокациями. Перечисленные свойства указывают, что обнаруженный точечный источник возникает при пересечении слоя ZnSe дислокационной полупетлёй или частичной дислокацией, которые скользят с поверхности структуры вглубь, пересекая КЯ.

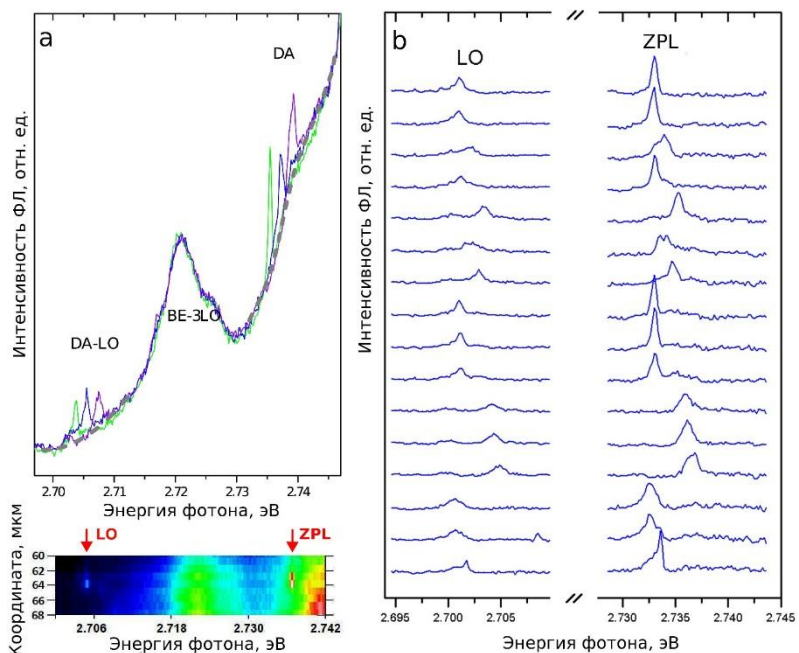


Рис. 5 (а) Пример трех спектров МФЛ записанных из области размером $\sim 1 \times 1$ мкм с интервалом ~ 10 минут, которые демонстрируют изменение спектрального положения узкой линии со временем. На вставке (внизу) приведен фрагмент карты МФЛ, содержащий “мерцающую” бесфононную линию и ее фонное повторение (помечены стрелками). (б) Фрагменты спектров МФЛ, соответствующие бесфононной линии на рис. 43а и ее фонному повторению, записанные последовательно с временем накопления 5 минут.

Также, в КЯ ZnSe/ZnMgSSe были зарегистрированы одиночные излучатели, связанные с ДАП. В спектре МФЛ на рис. 5а регистрируются узкие пики, спектральное положение которых

заметно меняется со временем (~10 мин). Связь каждого из пиков с излучением КЯ подтверждается наличием фоновногo повторения, отстоящего от бесфоновной линии на 31.5 мэВ. Спектральное положение пиков (2.734-2.737 эВ) соответствует излучению ДАП в ZnSe. Размер излучающей области, ответственной за пики, не превышает 1 мкм, т.е. определяется пространственным разрешением установки (вставка на рис. 5а). Таким образом, узкие пики на рис. 5 логично связать с излучением одиночных ДАП.

Рис. 5б иллюстрирует детали спектрального “мерцания” описанных выше пиков со временем. Спектры на рис. 5б 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. 5а. Как видно из рис. 5б, бесфоновные линии и соответствующие им фоновные 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 бесфоновной линией и фоновным LO повторением $s \sim 0.3-0.4$ практически не изменяется и соответствует значению для ДАП в ZnSe. Данное наблюдение подтверждает связь пиков с излучением ДАП.

В *разделе 5.1* было показано, что для некоторых излучателей указанного типа удастся подобрать время записи спектра фотolumинесценции, при котором бесфоновная линия излучения, в среднем, претерпевает менее одного скачка. Описанный 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 продемонстрировано на простейших примерах – определении частот 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.

В заключении сформулированы основные результаты и выводы диссертационной работы.

Заключение

Основные результаты диссертационной работы формулируются следующим образом:

1. Разработан и реализован неразрушающий метод визуализации дефектной структуры на основе измерений низкотемпературной микрофотолюминесценции, 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 решёткой через фрёлеховский 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 плёнках CdTe/Si (1 0 3) ядра частичных дислокаций Шокли привязаны к выделенному направлению семейства $\langle 1\ 1\ 0 \rangle$, в то время как для плёнок 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 слоёв, 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 невозмущённую кристаллическую решётку. 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 микрофотолюминесценции гетероструктур ZnSe/ZnMgSSe/GaAs продемонстрировано существование квантовых излучателей, для которых характерны сильная связь с решёткой и скачкообразные биения бесфононной линии излучения с течением времени на масштабах до 10 мэВ. Данный тип излучателей отождествлён 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.

Список литературы

1. Kweon K. E., Åberg D., Lordi V. First-principles study of atomic and electronic structures of 60° perfect and $30^\circ/90^\circ$ 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 Voc 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. 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.

18. 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.

19. Энциклопедия технологии полупроводниковых материалов под ред. К.А. Джексона, В. Шрётера. – Т.1 – Воронеж: «Водолей», 2004. –987 с.

20. 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.

21. 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.

Список работ, опубликованных по теме диссертации

Научные журналы, входящие в базу 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 микрофотолуминесценции 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., Chernopititsky 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., Chernopititsky 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., Chernopititsky 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.

Тезисы докладов в сборниках трудов конференций:

1. Кривобок В.С., Николаев С.Н., Ченцов С.И., Онищенко Е.Е., Пручкина А.А., Багаев В.С., Силина А.А., Смирнова Н.А. Два типа изолированных (квантовых) излучателей, связанных с дислокациями в твёрдом растворе CdZnTe // Труды 61-й Всероссийской конференции МФТИ – Москва, 2018 – С. 190-191.

2. Николаев С.Н., Кривобок В.С., Онищенко Е.Е., Пручкина А.А., Чернопицкий М.А., Ченцов С.И. Люминесцентные свойства одиночных донорно-акцепторных пар в квантовых ямах на основе ZnSe // Тезисы докладов XIV Российская конференция по физике полупроводников. Часть 2. – Новосибирск, 2019 – С. 342.

3. Николаев С.Н., Кривобок В.С., Онищенко Е.Е., Пручкина А.А., Ченцов С.И. Микрофотолюминесценция структурных дефектов в плёнках CdTe/GaAs и CdTe/Si для КРТ подложек // Тезисы докладов XIV Российская конференция по физике полупроводников. Часть 2. – Новосибирск, 2019 – С. 343.

4. Николаев С.Н., Кривобок В.С., Онищенко Е.Е., Пручкина А.А., Ченцов С.И. Микрофотолюминесценция структурных дефектов в плёнках CdTe/GaAs и CdTe/Si для КРТ подложек // Тезисы докладов школы молодых ученых «Быстропротекающие электровзрывные, электронные и электромагнитные процессы в импульсной электронике и оптоэлектронике» БПИО-2019 – Москва, 2019 – С. 82-83.

5. Аминев Д.Ф., Пручкина А.А., Кривобок В.С., Гладилин А.А., Калинушкин В.П., Ушаков В.В., Ченцов С. И., Кондрин М.В., Онищенко Е.Е. Новый люминесцентный центр с участием собственных точечных дефектов в ZnSe:Fe // Материалы XXV Международного симпозиума «Нанозфизика и наноэлектроника». – т. 2. – Нижний Новгород, 2021 – С. 552-553.