

ОТЗЫВ

официального оппонента доктора физико-математических наук Ильичёва Эдуарда Анатольевича, профессора НИУ МИЭТ, на диссертацию Ченцова Семена Игоревича «Спектроскопия отдельных дефектов в полупроводниковых соединениях A_2B_6 и гетероструктурах на их основе», представленную на соискание учёной степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.8 – «Физика конденсированного состояния»

Диссертация Ченцова Семена Игоревича посвящена исследованию закономерностей фотолюминесценции с участием локализованных состояний в широкозонных полупроводниках группы A_2B_6 , связанным со структурными дефектами и комплексами примесный центр/структурный дефект. Она также посвящена исследованию характеристик реализованного автором метода и стенда неразрушающей диагностики параметров упомянутых центров фотолюминесценции, отработке методик диагностики.

Возросший уровень и качество технологического оборудования, техпроцессов роста монокристаллов, а также гомо- и гетероэпитаксии полупроводниковых материалов, вновь пробудили интерес разработчиков приборов твердотельной и эмиссионной оптоэлектроники и СВЧ электроники к материалам групп A_2B_6 , A_3B_5 и алмазным пленкам. Это и уникальные потенциальные возможности упомянутых материалов стали мотивацией к развитию неразрушающих методов комплексной локальной диагностики их структурных и электрофизических свойств. Акценты на предпочтительность развития бесконтактных неразрушающих методов диагностики упомянутых систем связаны с их многофазностью (бинарные, тройные и четверные соединения). В противном случае, формирование контактов к образцам неизбежно приводит к нарушениям стехиометрии состава, а значит к искашению микро- и макро- характеристик исследуемого материала. В частности, для совершенствования технологий эпитаксии приборных структур на основе обсуждаемых соединений (в том числе и их роста на сторонних подложках) крайне важным является поиск методов неразрушающей диагностики качества материала на микрометровом и нанометровом уровнях. В числе затребованных неразрушающих методов - методы определения природы и плотности электрически и оптически активных центров (например, дефектов кристаллической решетки, либо комплексов структурный дефект + атом примеси), методы локальной диагностики энергетических и концентрационных характеристик глубоких энергетических центров, методы локального контроля за процессами формирования встроенных потенциальных барьеров в мультислойных структурах, методы диагностики распределения упругих напряжений в плоскости подложек и структур, и др.. В ряде материалов (в том числе, в материалах группы A_2B_6 , либо в алмазных пленках) регистрируются точечные и линейные дефекты, которые при возбуждении в образцах неравновесной электронно-дырочной плазмы (светом либо высокоэнергетическими электронами) способствуют локальному выходу люминесценции (например, NV и SiV центры в алмазных пленках). Для понимания физики процессов упомянутых явлений, и возможности управляемого синтеза активных излучающих центров необходимо развитие методов неразрушающей диагностики полупроводниковых материалов на микронном и нанометровом уровнях. Поэтому развитие спектроскопических методов, позволяющих экспериментально изучать влияние одиночных дефектов на характеристики электронных и колебательных спектров, остро затребовано прикладной и фундаментальной науками. Несмотря на успехи моделирования электронных свойств протяженных дефектов, корректное экспериментальное определение их энергетического спектра, как правило, затруднено. Это связано со значительной степенью беспорядка характерного для любого макроскопического ансамбля протяженных дефектов. В связи с изложенным выше, диссертационная работа Семена Игоревича Ченцова, посвященная спектроскопии отдельных дефектов в

полупроводниковых соединениях A_2B_6 и гетероструктурах на их основе, а также посвященная разработке и исследованию метода и методик неразрушающей локальной диагностики влияния активных линейных дефектов на фотолюминесценцию, является актуальной.

Диссертационная работа Ченцова С. И. имеет объем в 111 страниц, состоит из введения, пяти глав, заключения и списка литературы, содержит 45 рисунков и 2 таблицы.

Во введении дана мотивация выбора темы диссертационной работы, её актуальности, определены цели и задачи исследований, сформулирована научная новизна и практическая значимость диссертационной работы, указан личный вклад автора и представлены выносимые на защиту научные положения.

В первой главе диссертации автор подробно излагает современное состояние исследований излучательной рекомбинации связанной с примесями и дефектами в полупроводниковых материалах. Автором представлен анализ основных механизмов излучательной рекомбинации в прямозонных полупроводниках, выполненный с учётом влияния фононов, и структурных дефектов (точечных и линейных). Основной акцент сделан на особенностях протекания рекомбинационных процессов и специфике дефектов, наблюдавшихся в материалах группы A_2B_6 .

Вторая глава диссертации посвящена описанию экспериментальной установки для выполнения неразрушающих локальных измерений микрофотолюминесценции (МФЛ), рассмотрены ее основные технические особенности и предельные параметры. Здесь же представлено подробное описание образцов подлежащих исследованию, в том числе пленок образцов CdZnTe, и пленок CdTe выращенных на сторонних подложках (CdTe/Si подложка и CdTe/GaAs подложка), включающих протяженные структурные дефекты, а также дано описание изученных гетероструктур с квантовыми ямами на основе ZnSe/ZnMgSSe.

В третьей главе диссертации представлены результаты экспериментальных исследований МФЛ в твёрдых растворах CdZnTe, а также в пленках CdTe выращенных на сторонних подложках (CdTe/GaAs и CdTe/Si). В МФЛ спектрах образцов твердых растворов CdZnTe автором обнаружены узкие пики спектральной картины люминесцирующих локальных областей микронного размера, спектральные характеристики которых и координатная привязка к местам локализации дислокаций позволяют связать их с доминирующим влиянием одиночных дислокаций. По внешним проявлениям упомянутые локальные "излучатели" автор классифицировал в две группы. Общим для обоих групп является линейная поляризация излучений в плоскости (1 -1 0), а также связь источника излучений с колебаниями решетки (наличие фононных повторений) и локальный характер излучений (масштаб ≤ 1 мкм). Отличаются представители этих групп тем, что у одной из них проявляются значительные (~ 10 мэВ) "флуктуации" спектрального положения и интенсивности пиков с характерными временами в \sim несколько минут. Упомянутые флуктуации автор связывает с проявлениями в таких образцах метастабильности энергетических состояний - центров локальных фотолюминесцентных излучений. Комплексные исследования, с привлечением технологий выявления структурных дефектов посредством анизотропного травления, показали, что упомянутые локальные центры люминесценции пространственно связаны с такими протяженными дефектами как дислокации. В спектрах локальной люминесценции CdTe пленок на обоих типах подложек обнаруживаются Y₁-линии (полушириной 0,5 мэВ), имеющие связь с решеткой (сдвиг на LO фона от ZPL ~ 21 мэВ) и имеющие высокую степень линейной поляризации, типичную (по литературе) для случая доминирующего влияния дислокаций. Таким образом экспериментально доказано, что центры локальных фотолюминесцентных излучений в пленках на подложках обоих типов формируются с

участием протяженных дефектов (дислокаций). Но в пленках на кремниевой подложке поляризация люминесцентного излучения привязана к выделенному направлению, в котором ориентированы и протяженные дефекты (дислокации Шокли). В пленках CdTe на GaAs подложке не наблюдается пространственная структура, а на карте МФЛ нет привязки поляризации к выделенному направлению, что связывается автором с отсутствием преимущественной ориентации ядер дислокаций вдоль выделенного кристаллографического направления.

В четвертой главе диссертации обсуждаются результаты локального отжига протяженных одиночных центров фотолюминесцентных излучений, осуществленного воздействием на окрестности такого центра лазерного излучения. Наблюдается эффект исчезновения одиночных фотолюминесцентных излучателей в пленках CdTe при воздействиях энергией лазерного излучения в диапазоне 0,1 до 0,4 Вт/см². Приведены результаты экспериментальных исследований по наблюдению необратимых изменений в спектрах фотолюминесценции около отдельных линейных дефектов (дислокаций). Так, тонкая структура пиков, типичная для экситонных состояний, наблюдаемая при облучениях возбуждающим светом с плотностью энергии до 0,1 Вт/см², исчезает при повышении мощности до ~ 0,4 Вт/см². При меньших плотностях наблюдается картина смещения пиков полос излучения (что интерпретируется автором как возмущения метастабильных состояний центров люминесценции). Представленные экспериментальные данные демонстрируют, по мнению автора, существование фазовых переходов в электронно-дырочной системе, связанной с дислокациями в CdTe. Наблюдаемые результаты интерпретируются автором как возможная перестройка энергетической структуры электронно-дырочной системы ядер частичных дислокаций, без существенного влияния на кристаллическую решётку окрестности дефекта.

Пятая глава диссертации посвящена изучению свойств одиночных излучателей в специально отобранном образце с квантовой ямой ZnSe/ZnMgSSe. Здесь, поведение спектров одиночных областей люминесценции показывает, что наблюдаемая люминесценция пространственно связана как с донорно-акцепторными парами в ZnSe, так и с дислокациями.

В Заключении кратко сформулированы основные результаты диссертационной работы Ченцова С. И.

К наиболее важным результатам, обладающим научной новизной, можно отнести:

1. Разработанный и исследованный неразрушающий метод локальной диагностики, позволяющий визуализировать и изучать особенности локального влияния одиночных точечных и линейных структурных дефектов на спектральные характеристики микрофотолюминесценции.
2. Обнаруженные особенности в динамике изменений спектральных картин люминесценции, интерпретируемых автором как возможные признаки фазового перехода «электронно-дырочная плазма – экситонные состояния», в системе частичных дислокаций в полупроводниковых соединениях A₂B₆.
3. Регистрацию локальной перестройки энергетики межатомных связей в окрестности активных центров («дислокационных ядер») в матрице CdTe при маломощном импульсном лазерном отжиге.
4. Впервые зарегистрированные локальные излучатели, связанные с протяженными структурными дефектами, ориентированными в выделенном кристаллографическом направлении.

Достоверность и обоснованность результатов исследований, корректность выводов диссертационной работы и выносимых на защиту положений вытекает как из соответствия ряда полученных автором экспериментальных результатов результатам,

ранее представленным в научной периодике другими авторами, так и в силу использования докторантом при интерпретации полученных им новых результатов физических представлений, признанных научным сообществом. Кроме того, представленные результаты были широко апробированы автором (на 5-ти конференциях) и опубликованы в 8 – ми статьях, в изданиях, индексируемых в базе Web of Science.

Научная и практическая значимость работы заключается в том, что её результаты могут быть использованы для изучения механизмов влияния на интенсивность и спектральные характеристики фотолюминесценции протяженных дефектов в широком классе полупроводниковых материалов и приборных структур. Важным представляется также возможность использования обсуждаемого метода для межоперационного контроля процессов эпитаксии приборных структур и сенсорных материалов при управляемом формировании в объеме слоев и в приборных структурах активных центров (например, SiV центров в алмазных пленах).

Диссертационная работа Ченцова С. И. представляет собой комплексные исследования важной проблемы - влияния линейных дефектов на оптические и электрические свойства полупроводниковых материалов. Работа носит законченный, фундаментальный характер, её результаты корректны, имеют научную новизну, а вынесенные на защиту Положения доказаны.

При ознакомлении с диссертацией мною замечен ряд недостатков.

Наиболее важные из них:

1. Не совсем корректно, на мой взгляд, использовать термины люминесценция протяженных дефектов, дислокационные излучения, люминесценция частичных дислокаций. У читателя и слушателя может создаться впечатление, что излучают дислокации, - что вряд ли соответствует истине.

На мой взгляд, возможно и другое объяснение наблюдаемым закономерностям.

Локальные усиления люминесценции в области расположения дислокаций могут быть связаны с наличием "волн релаксации" упругих напряжений по обе стороны от плоскости дислокации. Действительно, последние в состоянии локально влиять на перераспределение центров излучательной рекомбинации (например, ДАЦ), а локальные упругие деформации ячеек решетки способны изменить поляризацию, приведут к возникновению и флюктуациям потенциалов, и к сдвигу полос люминесценции. В этом случае, причиной усиления локальной фотолюминесценции пространственно связанной с дислокацией, могут стать области повышенной концентрации донорно-акцепторных пар в локальных областях упругой деформации (например, вблизи дислокации). Так как поперечное сечение пятна светового зонда возбуждающего излучения составляет ~ 1 мкм, а поперечное сечение дислокации - величину размером в $\sim 2...3$ ячейки решетки ($\sim 5...15$ Å), то при зондировании световым зондом образца в области "ядра" дислокации величина отношения возбуждаемого объема пограничной с дислокацией области к объему возбуждаемой области собственно дислокационного "ядра" составит \sim три порядка. И это еще без учета увеличения диаметра зондируемой области занимаемой массивом неравновесной электронно-дырочной плазмы за счет диффузии квазичастиц (т.е. в меру диффузационной длины электронов и дырок в данном материале). Поляризация люминесцентных излучений также может быть следствием локальных анизотропных упругих возмущений симметрии решетки, а значит и связанной с ним изменением плотности и энергии фононов, что приведет к различию в степени подавления люминесценции по взаимно ортогональным направлениям (вдоль и поперек плоскости дислокации).

2. Нет в диссертации убедительного доказательства эффективности использования разработанного метода и измерительного стенда для отбора структур на основе КРТ для детекторов среднего ИК диапазона.

Однако, использование разработанного автором метода как инструмента межоперационного либо входного контроля может стать очень эффективным, если использовать его в комплексе с другими неразрушающими методами, позволяющими, помимо оптических характеристик, бесконтактно получать информацию об электрофизических и структурных характеристиках локальных областей исследуемых образцов. В то же время, разработанный автором бесконтактный метод и измерительный стенд на его основе несомненно полезны для изучения природы фотолюминесцирующих центров, что крайне важно при разработке технологических процессов управляемого формирования в приборных структурах ряда материалов активных центров фотолюминесценции.

Указанные недостатки не снижают ценности полученных результатов. В целом диссертация выполнена на высоком научном и техническом уровнях. Содержание работы соответствует специальности 1.3.8 – «Физика конденсированного состояния». Автореферат и название диссертации правильно отражают её содержание.

Диссертационная работа Ченцова Семена Игоревича «Спектроскопия отдельных дефектов в полупроводниковых соединениях A_2B_6 и гетероструктурах на их основе» удовлетворяет всем требованиям к кандидатским диссертациям, установленным Положением о присуждении учёных степеней, утверждённым постановлением Правительства Российской Федерации №842 от 24 сентября 2013 г., а её автор - Ченцов Семен Игоревич, заслуживает присуждения учёной степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.8 – «Физика конденсированного состояния».

Официальный оппонент:

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

Ильичёв Эдуард Анатольевич

15. 11. 2021 г.

НИУ МИЭТ, Москва, Зеленоград,
площадь Шокина, стр.1
Тел.: +7(903)594-18-58
email: edil44@mail.ru

Подпись Ильичёва Э. А. удостоверяю

Ильячев Эдуард Анатольевич
16.11.2021.



Список основных работ оппонента д.ф.-м.н. Э.А. Ильичева по теме
занимаемой диссертации в рецензируемых научных изданиях за 5 лет:

1. S.N. Belyaev, G.G. Kirpilenko, E.P. Kirilenko, A.V. Goryachev, E.A. Il'ichev, G.S. Rychkov, G.N. Petrukhin, E.S. Migunova, E.Yu. Shelyukhin, and D.A. Dronova. Evolution of Properties in Composite Carbon Films under Thermal Conditions and in the Presence of a Catalyst // Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques. - 2016. - Vol. 10, No. 4. - P. 753 – 757 (DOI: 10.1134/S1027451016040042)
2. E.A. Il'ichev, A.E. Kuleshov, R.M. Nabiev, G.N. Petrukhin, G.S. Rychkov, E.G. Teverovskaya. The photoemissive cell of a vacuum ultraviolet radiation detector array, Technical Physics Letters, 2017, v. 43, p.345-347 (DOI: 10.1134/S1063785017040095)
3. E.A. Il'ichev, A.E.Kuleshov, D.M.Migunov, R.M. Nabiev, G.N.Petrukhin, G,S,Rychkov, E.G. Teverovskaya, V.O.Khaustov. Studying the Transparency of Graphene for Low-Energy Electrons // Technical Physics Letters, 2018, v.44, 848-851 (DOI:10.1134/S1063785018090201)
4. E. Il'ichev, V.Khaustov, A.Kuleshov, D.Migunov, P. Minakov, R. Nabiev, C.Petrukhin, E. Teverovskaya, G.Rychkov. Analysis and experimental research on graphene's electron transparency and its application for the development of micro- and nanoelectronic devices. // Diamond and Related Materials, 2019, c.209-217 DOI: 10.1016/j.diamond.2019.03.005, Q 1)
5. Demin G.D., PopkovA.F., Djuzhev N.A.,Zvezdin K.A., Popov A.V. and et al. "Microwave Energy Harvester Based on the Magneto-Tunnel Seebeck Effect in the Nanoscale Spin-Torque Diode", IEEE Sensors Applications Symposium (SAS), May 2019, p.1-6 (DOI: 10.1109/SAS.2019.8705993)
6. Беспалов В.А., Ильичёв Э.А., Казаков И.П., Кирпиленко Г.А., Козлитин А.И., Минаков П.В., Сарайкин В.В., Клековкин А.В., Куклев С.В., Петрухин Г.Н., Рычков Г.С., Соколов Д.С., Теверовская Е.Г. Особенности характеристики солнечно-слепых электронно-оптических преобразователей с алмазными фотокатодами // Письма в журнал технической физики. 2021, №9, с.3-6 (DOI: 10.21883/PJTF.2021.09.50897.18480)
7. Ильичев Э.А., Кулешов А.Е., Петрухин Г.Н., Минаков П.В., Рычков Г.С., Сень В.В., Теверовская Е.Г. Алмазные фотокатоды как полевые катоды для вакуумной микроэлектроники //Письма в журнал технической физики, 2021, №10 с.3-6 (DOI: 10.21883/PJTF.2021.10.50963.18705)
8. V. A. Bespalov, E. A. Il'ic1lev, I. P. Kazakov, G. A . Ki grilenco , A. I. Kozlitin, P. V. Minakov, Y . V. Saraikin, A. Y . Klekovkin, S. V. Kllklev, G. N. Petrukhin, G. S. Rychkov, D. S. Sokolov, E. G. Teverovskaya. "Image Converter Tubes with Diamond Photocatodes and E!ectron F!ow Multipliers" // Diamond and related materials// 2021, v.120, art. no. 108603, <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2021.108603>