

ВІДДІЛ ФОТОЕЛЕКТРИЧНИХ ЯВИЩ У НАПІВПРОВІДНИКАХ

Відділ створений в 1960 р. Його першим керівником був акад. АН УРСР В.Є. Лашкарьов, а з 1970 р.— його учень, чл.-кор. НАН України М.К. Шейнкман. В даний час у відділі працюють 2 доктори й 7 кандидатів наук.

Основний науковий напрямок відділу — вивчення нерівноважних процесів, що виникають у напівпровідникових матеріалах і приладах під дією світла, іонізуючих випромінювань, інжекції носіїв з контактів і p — n переходів.



Чл.-кор. НАН України, професор Мойсей Ківович Шейнкман.

На початку 60-х років на основі теоретичного аналізу загальної схеми рекомбінаційних переходів у фотопровіднику (В.Є. Лашкарьов, М.К. Шейнкман), що містить кілька типів різних центрів рекомбінації й рівні прилипання основних носіїв заряду, був створений комплекс методів для спільного дослідження фотопровідності (ФП) і рекомбінаційної люмінесценції (РЛ), заснований на вивченні стаціонарних й, головним чином, кінетичних характеристик ФП і РЛ. Кількість незалежних методів вимірювань перевищує кількість невідомих параметрів, що забезпечує надійність і достовірність одержаних даних (В.Є. Лашкарьов, І.Б. Єрмолович, А.В. Любченко, М.К. Шейнкман, 1960—1968).

Створені методи дозволили вперше визначити всі параметри (концентрації, енергетичні положення в забороненій зоні, перерізи захоплення електронів і дірок, фотонів, що переводять електрони з валентної зони на центри й з центрів у зону провідності, ступінь електрон-фононої взаємодії) центрів фоточутливості в найбільш важливих напівпровідниках типу A_2B_6 (CdS, CdSe, CdSSe, ZnSe, ZnTe, CdTe, ZnS), A_3B_5 (GaAs), A_3B_6 (GaSe, InSe)

та ін. (В.Є. Лашкарєв, І.Я. Городецький, І.Б. Єрмолович, Н.О. Корсунська, О.В. Любченко, М.К. Шейнкман). Важлива інформація отримана також про параметри ефективних рекомбінаційних центрів. Ці роботи було узагальнено в монографії В.Є. Лашкарєва, О.В. Любченка, М.К. Шейнкмана «Нерівноважні процеси в фотопровідниках» (1981) (В.Є. Лашкарєв, А.В. Любченко, М.К. Шейнкман «Неравновесные процессы в фотопроводниках» (1981)).

Все це дозволило до 1968 року розробити для фоточутливих напівпровідників загальну й у той же час досить детальну схему протікання різних нерівноважних процесів: генерації електронів і дірок під дією світла (В.Є. Лашкарєв, Є.А. Сальков, В.А. Хвостов) та рентгенівських квантів (М.К. Шейнкман), випромінювальної рекомбінації (І.Б. Єрмолович, М.К. Шейнкман), прилипання електронів (В.Є. Лашкарєв, Є.А. Сальков, М.К. Шейнкман) у моно- і полікристалах широкозонних напівпровідників. Вона була покладена в основу розробки нових типів приймачів і перетворювачів світла для широкої області спектра електромагнітного випромінювання.

Надалі фізичні дослідження розвивалися в таких напрямках, як врахування електричної неоднорідності реальних фоточутливих напівпровідників, розгляд нетривіальних міждомішкових взаємодій різної природи, ідентифікація основних типів центрів рекомбінації й прилипання в напівпровідниках типу A_2B_6 , вивчення безвипромінювальної рекомбінації й нового типу нерівноважних процесів (народження й перебудова дефектів з появою нерівноважних електронів і дірок теплових енергій).

Однією з важливих особливостей реальних напівпровідників є наявність різних неоднорідностей. На основі теоретичного розгляду (М.К. Шейнкман, 1972) уперше створена фізична модель неоднорідних систем, що дозволила пояснити велику групу явищ довгочасової релаксації струму, так званої залишкової провідності у різних напівпровідникових матеріалах (І.В. Маркевич, В.А. Хвостов, М.К. Шейнкман, 1973).

Інша особливість полягає в наявності безпосередньої взаємодії між центрами рекомбінації й прилипання. В 1962 р. М.К. Шейнкман уперше розглянув новий тип взаємодії типу Оже, у якому енергія, що виділяється при захопленні носія на центр, передається іншому носію або на тому ж центрі (якщо він багатозарядний), або на сусідньому. Тим самим був не тільки теоретично відкритий новий механізм безвипромінювальної рекомбінації, висока ефективність якого була обґрунтована теоретично (К.Б. Толпиго, Е.І. Толпиго) і експериментально (Дин, Ландсберг, О.В. Любченко, О.І. Федоров, М.К. Шейнкман), але й пояснена група явищ міждомішкової взаємодії в



Шейнкман М.К. обговорює результати дослідження з співробітниками.



Члени-кореспонденти НАН України (зліва направо) О.Є. Беляєв, М.К. Шейнкман і М.Я. Валах – учасники Міжнародної конференції з фізики напівпровідників (Ізраїль, м. Єрусалим, 2000).

напівпровідниках (В.И. Дякін, Є.А. Сальков, В.А. Хвостов, М.К. Шейнкман).

Важливим завданням, що лежить в основі створення технологічних методів керування властивостями матеріалів і приладів, є ідентифікація центрів у напівпровідниках. На основі детального теоретичного аналізу (С.С. Остапенко) розроблений комплекс поляризаційних методів дослідження люмінесценції й спектрів збудження фотоструму, що дозволило встановити ймовірні моделі основних центрів люмінесценції в матеріалах типу A_2B_6 (С.С. Остапенко, М.А. Танатар, М.К. Шейнкман). На основі уявлень про донорно-акцепторну природу центрів прилипання в CdS, був ідентифікований ряд таких центрів (М.К. Шейнкман), а за допомогою хімічного підходу запропоновані моделі центрів люмінесценції (І.Б. Єрмолович, Г.С. Пекар).

Починаючи з 1964 р. Н.О. Корсунською, І.В. Маркевич та М.К. Шейнкманом досліджений принципово новий тип нерівноважних процесів – процесів перетворення дефектів при збудженні світлом та рентгенівським випромінюванням або при інжекції. Детальне вивчення природи цих процесів («фотохімічних реакцій») дозволило виявити кілька типів реакцій: розпад донорно-акцепторних пар і кластерів, рекомбінаційно-стимульований відхід донорів від стоків в об'єм кристала, асоціація міжвузлових атомів з утворенням глибокого центра-кластера і т.д. З'ясована природа цих процесів і показана їхня важлива роль у деградації різних оптоелектронних приладів (Н.О. Корсунська, І.В. Маркевич, Т.В. Торчинська, М.К. Шейнкман). В 1983 р. М. К. Шейнкманом розвинені нові уявлення про природу рекомбінаційно-стимульованої і рівноважної дифузії дефектів і домішок у напівпровідниках, а також генерації дефектів, що відбуваються завдяки електронному збудженню дефектів. На основі проведених досліджень розроблений експресний метод контролю якості (прогнозування надійності) роботи фотоелектричних приладів на основі напівпровідників A_2B_6 . Досліджені інжекційно-стимульовані перетворення дефектів в світловипромінюючих структурах на основі напівпровідників A_3B_5 , проведені теоретичні розрахунки та співставлення їх з експериментом дозволили з'ясувати типи і механізми реакцій дефектів, що мають місце в цих структурах (Г. В. Горпиненко). Було виявлено також процеси перебудови та генерації дефектів під дією ультразвукових хвиль та лазерного випромінювання. Встановлено, що суттєвий внесок у зміну люмінесцентних характеристик активних елементів лазерів з електронним збудженням на основі CdS при поступовій деградації вносить розмиття краю фундаментального поглинання внаслідок розмноження дислокацій під дією власного лазерного випромінювання та їх наступного декору-

вання центрами крайової люмінесценції. Виявлено, що поріг руйнування поверхні лазерних екранів на основі CdS залежить від технології їх виготовлення і визначається типом макродефектів: міжкристалітних границь у випадку кристалів, вирощених з надлишком сірки, та включень фази кадмію в кристалах, вирощених при надлишковому тиску пари кадмію. Виявлений новий ефект – безактиваційний рух донорів під дією імпульсного ультразвуку, генерованого лазерним випромінюванням. Дослідження цих процесів стали основою подальшого вивчення процесів деградації світловипромінюючих приладів на основі напівпровідників A_2B_6 та A_3B_5 (М.К. Шейнкман, Н.О. Корсунська, І.В. Маркевич, Т.В. Торчинська).

Важливі в науковому й практичному відношенні роботи велися по вивченню напівпровідникових p - n , гомо- і гетероструктур на основі напівпровідників типу A_3B_5 , Si, SiC та ін. Основні методи ґрунтуються на вивченні флуктуаційних явищ (шумів струму). Уперше теоретично й експериментально вивчені шуми фотоструму в нелінійних фотопровідниках (Н.Б. Лук'янчикова, М.К. Шейнкман), створені нові методи дослідження шумів у p – r -переходах (Н.Б. Лук'янчикова), з'ясована важлива роль специфічних каналів надлишкового струму в появі так званих фліккер-шумів (типу $1/f$) у різних структурах (Н.Б. Лук'янчикова).

Однією з основних проблем напівпровідникової електроніки є отримання матеріалів з заданими властивостями. Найбільш поширеним засобом зміни характеристик напівпровідника у бажаному напрямку є його легування тими чи іншими домішками. Отже, вдосконалення методів легування, дослідження особливостей дифузії домішок та впливу на цей процес різних факторів, з'ясування природи дефектів, що утворюються, та їх впливу на характеристики матеріалу мають важливе практичне значення. Проведені у відділі теоретичні та експериментальні дослідження показали, що вирішення цих задач в багатьох випадках може бути суттєво полегшене завдяки використанню зовнішнього електричного поля. Це дозволяє знизити температуру легування, безпосередньо виявити локальні центри, утворені домішковими атомами, а також прискорити і спростити визначення параметрів дифузії досліджуваних дефектів. Дрейф дефектів також може бути використаний для очищення кристалів від домішок. Зокрема, у відділі було здійснено як легування «чистих» кристалів CdS міддю і сріблом, так і екстракцію цих домішок з легованих кристалів під дією електричного поля, і встановлено оптимальні режими обох процесів. За допомогою метода, що базується на ефекті дрейфу дефектів в електричному полі, встановлено

вплив локальних центрів, пов'язаних з Cu і Ag, на фотоелектричні та люмінесцентні характеристики кристалів CdS, виявлено роль домішкових атомів у фотостимульованих реакціях дефектів в кристалах CdS:Cu, CdS:Ag, досліджено дифузію домішок I групи (Li, Cu, Ag) в кристалах CdS в різних кристалографічних напрямках, виявлено анізотропію дифузії міді та срібла; знайдено і досліджено ефект «аномального» дрейфу в кристалах CdSe (І.В. Маркевич, Н.Е. Корсунська, Л.В. Борковська, Л.Ю. Хоменкова, Н.І. Каширина). В результаті теоретичного аналізу процесів дрейфу дефектів в електричному полі було показано, що процес електродифузійного очищення напівпровідника може бути значно підсилений завдяки деформаційним ефектам. Останнє може відбуватися навіть для незаряджених дефектів (Н.І. Каширина).

Запропонований новий механізм зміни дифузійного бар'єру вакансійних центрів в іонних кристалах, пов'язаний з захопленням двох електронів в антизв'язуючий стан. Числові розрахунки зміни дифузійного бар'єру вакансії при захопленні одного чи двох електронів в зв'язуючі та антизв'язуючі стани виконувались для вакансійних центрів (F - та F' - центри) в ЩГК. (Н.І. Каширина, М.К. Шейнкман)

Розроблений програмний комплекс та проведено розрахунки енергетичного спектру двоелектронних систем (обмінно-зв'язані пари парамагнітних центрів, D^- и F' - центри, біполярони) в кристалах з електрон-фононою взаємодією, в тому числі в анізотропних кристалах та низьковимірних системах. (Н.І. Каширина, М.К. Шейнкман)

Проведені у відділі фундаментальні дослідження в області фізики нерівноважних процесів у напівпровідниках мають принципове значення для розуміння механізмів роботи оптоелектронних і фотоелектронних приладів.

На базі фундаментальних досліджень велася розробка технологічних методів одержання нових фоточутливих матеріалів, головним чином напівпровідників типу A_2B_6 (Б.М. Булах, Г.С. Пекар), а також створення нових типів фотоелектричних приладів та пристроїв широкого призначення.

В 1978 – 2001 р.р. проводилися дослідження низьковимірних органічних провідників перспективних з точки зору реалізації нових механізмів надпровідності з високими критичними температурами. Застосування широкого спектру експериментальних методик (оптичних, електрофізичних, термодинамічних) та використання впливу різних фізичних факторів (надвисокий тиск, низькі температури, сильні магнітні поля) дозволило одержати ряд важливих результатів. Шляхом систематичного вивчення електронних та

коливальних спектрів вдалося пояснити важливі надпровідні властивості специфічні для даного класу сполук (Походня К.І., Козлов М.Е.). Це, в свою, чергу дає можливість для проведення цілеспрямованого синтезу. З'ясовані умови стабілізації надпровідного стану у сполуках на основі бісетилентіо-тетратіофульвалену (BEDT-TTF), які демонструють одні з найвищих критичних температур, але, на жаль, схильні до діелектричних фазових переходів (Сушко Ю.В.). Вперше синтезовано та досліджено органічний комплекс з суперіонною провідністю. В результаті докладного вивчення особливостей Фермі-поверхні у родині квазідвовимірних сполук (BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]X та (BEDT-TTF)-X-(SCN) вдалося зрозуміти специфічні особливості надпровідного стану у сполуках даного класу (Танатар М.А., Бондаренко В.О.).

Починаючи з 1995 р., у відділі почалися дослідження напівпровідникових квантоворозмірних структур, зокрема, пористого кремнію, одержаного хімічним та анодним травленням, структур Si-SiO₂, які містять кремнієві кристаліти в оксидній матриці, а також структур з квантовими ямами та квантовими точками (КТ) на основі сполук A₂B₆ і A₃B₅. Такі структури викликають значний інтерес завдяки перспективності їх використання в оптоелектронних приладах.

Дослідження спектрів люмінесценції пористого кремнію та структур Si-SiO₂, їх залежності від режимів одержання, трансформації в процесі старіння та під впливом різних обробок дозволили встановити природу люмінесценції даних об'єктів та запропонувати способи керування її спектральним складом. На основі дослідження процесів старіння різних структур Si-SiO₂ були встановлені причини зміни спектрів люмінесценції з часом та виявлені найбільш стабільні структури. Найбільша увага була приділена вивченню структур з кремнієвими кристалітами в оксидній матриці, одержаних методом магнетронного розпилення з двох мішеней Si і SiO₂. Зокрема був досліджений вплив високотемпературного відпалу шарів SiO_x, що призводить до формування кремнієвих нанокристалів в матриці SiO₂, на їх хімічний склад та структуру. В результаті проведених досліджень поглиблено розуміння процесів термостимульованого розпаду нестехіометричного SiO_x, одержаного магнетронним розпиленням, і процесів формування квантоворозмірних кристалітів. Одержана інформація про просторовий розподіл наночастинок кремнію за глибиною шарів SiO_x, а також залежність дефектного складу окислу від режимів приготування зразків. Одержані результати є важливими для створення світловипромінюючих структур на основі кремнію (Н.О. Корсунська, Л.Ю. Хоменкова, Т.Р. Стара).

У відділі також проводилися дослідження впливу технології вирощування та після-ростових обробок (термічні відпали, опромінення γ -квантами ^{60}Co) на структурні та люмінесцентні характеристики епітаксійних гетероструктур CdZnSe/ZnSe і CdZnTe/ZnTe з квантовими ямами (КЯ) і квантовими точками (КТ) з метою пошуку шляхів їх покращення та одержання додаткової інформації щодо механізмів деградації (Л.В. Борковська, В.І. Кушніренко, Н.О. Корсунська, Т.Р. Стара). Такі структури є перспективними для створення лазерів і світлодіодів зеленого діапазону спектра. Відсутність комерційних альтернатив і висока потреба в подібних приладах роблять їх украй актуальними. Серед одержаних результатів слід відзначити запропонований механізм впливу тиску парів компонентів 6-ї і 2-ї груп на самоорганізацію КТ, який ґрунтується на зміні концентрації катіонних вакансій, які стимулюють процеси інтердифузії Cd/Zn . Цей механізм може реалізуватися в структурах не лише на основі сполук A_2B_6 , але і на основі сполук A_3B_5 . Було також запропоновано новий спосіб підвищення інтегральної інтенсивності люмінесценції CdZnTe КЯ із значним вмістом кадмію шляхом додавання в процесі росту тонкого шару CdTe всередину КЯ. За результатами після-ростових обробок було встановлено, що зразки з CdSe КТ характеризуються вищою термічною стабільністю та радіаційною стійкістю, ніж зразки з CdZnSe КЯ. Крім того, було виявлено ефект збільшення інтенсивності люмінесценції CdSe КТ в результаті низькотемпературних відпалів ($T=250^\circ\text{C}$), що дозволило запропонувати метод підсилення інтенсивності люмінесценції КТ.

Для епітаксійних гетероструктур з CdSe КТ, яким приділялася найбільша увага дослідників, були проведені теоретичні та експериментальні дослідження процесів захоплення та термічної активації носіїв заряду в КТ (Л.В. Борковська, Н.О. Корсунська). Було показано, що експериментально одержані залежності інтенсивності люмінесценції від температури та інтенсивності збудження задовільно описуються моделлю незалежного захоплення (викиду) носіїв заряду в КТ. Вперше було одержано аналітичний розв'язок системи рівнянь для моделі незалежного захоплення носіїв заряду в КТ. Одержані результати є важливими для моделювання роботи світловипромінюючих пристроїв на основі КТ.

Ще одним квантоворозмірним об'єктом, який досліджувався у відділі №3, є квантові точки напівпровідників A_2B_6 , одержані хімічними методами (колоїдні квантові точки). Вони в останні роки викликають значний інтерес завдяки своїм незвичайним фізичним властивостям та широким можливостям практичного застосування в оптоелектроніці, аналітичній хімії тощо.

Розвинуті недавно методи сполучення КТ з біомолекулами (біокон'югація) та висока ефективність люмінесценції зумовили також перспективи їх використання в медицині в якості біомаркерів для діагностики захворювань людини, заснованої на реакції антиген-антитіло. Першим етапом такої діагностики є приєднання біомаркерів до біомолекул (біокон'югація) і, відповідно, реєстрація цього процесу. Саме останньому і були присвячені дослідження, проведені у відділі (Л.В. Борковська, Н.О. Корсунська). Досліджувався вплив приєднання біомолекул (утворення біокомплексів) на спектри люмінесценції квантових точок. На основі проведених досліджень запропонований метод реєстрації біокомплексів, заснований на виявленому ефекті спектральних змін люмінесценції кон'югованих КТ в порівнянні з некон'югованими. Цей метод може покращити точність реєстрації присутності біокомплексів порівняно з стандартним методом їх реєстрації за інтенсивністю люмінесценції. Проведені дослідження дозволили також встановити механізм спектральних змін та розробити методику їх підсилення. Виявлено також ефект фотостимульованого підсилення в декілька разів інтенсивності люмінесценції в колоїдних квантових точках CdSe під дією ультрафіолетового опромінення. Встановлений механізм ефекту.

Іншими напрямками досліджень, що проводяться у відділі, є з'ясування природи залишкових «мілких» донорів в кристалах ZnO, механізму їх утворення і впливу на характеристики кристалів, а також виготовлення та дослідження властивостей кераміки на основі ZnO (Л.В. Борковська, Б.М. Булах, В.І. Кушніренко, І.В. Маркевич, Л.Ю. Хоменкова). Оксид цинку в останні роки привертає все більшу увагу дослідників як матеріал перспективний для створення приладів, що випромінюють світло в ультрафіолетовій та блакитній областях спектру, який має суттєві переваги у порівнянні з нітридом галію. Головною проблемою при цьому є отримання матеріалу р-типу, чому заважає велика густина «залишкових» мілких донорів. У зв'язку з цим з'ясування природи таких донорів і механізму їх утворення є важливою як науковою, так і практичною задачею. За допомогою дослідження дрейфу дефектів в електричному полі у поєднанні з вимірюванням екситонної люмінесценції було доведено, що мілкими донорами, які відповідають за високу провідність n-типу оксиду цинку, є рухливі атоми міжвузловинного цинку Zn_i. Було показано, що: 1) формування тонкого шару з виродженою провідністю на поверхні кристалів ZnO відбувається завдяки акумуляції мілких рухливих донорів біля поверхні внаслідок їх дрейфу в полі приповерхневого вигину зон, створеного адсорбованим киснем; 2) акумулювання мілких

донорів біля дислокацій призводить до зсуву краю оптичного поглинання у довгохвильовий бік, ослаблення екситонної люмінесценції і спотворення форми її спектру; 3) атоми Zn_i входять до складу комплексних центрів, що відповідають за зелену смугу люмінесценції ZnO ; 4) мілкі рухливі донори Zn_i є чинником нестабільності характеристик кристалів ZnO . Отримані результати можуть бути використані для розробки методу виготовлення кристалів ZnO зі зменшеною густиною «залишкових» донорів.

Кераміка на основі оксиду цинку широко застосовується для виготовлення різноманітних приладів. Цей матеріал є вельми привабливим завдяки простоті і малій вартості виготовлення, а також можливості модифікації у широких межах його властивостей шляхом зміни складу вихідної шихти. У відділі провадяться роботи по виготовленню ZnO кераміки з різними добавками і дослідженню її характеристик (В.І. Кушніренко, І.В. Маркевич). За допомогою додавання флюсів отримано кераміку з великим розміром зерен і малою густиною дефектів ґратки, що може бути використана як основа для виготовлення низьковольтних варисторів з послабленою деградацією.