

## ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию Грони́на Серге́я Вячесла́вовича «Низкопороговые лазерные гетероструктуры зеленого и желтого спектрального диапазона на основе квантовых точек CdSe/Zn(Cd)Se, выращенных на арсениде галлия методом молекулярно-пучковой эпитаксии», представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.10 (физика полупроводников)

Диссертация посвящена исследованию молекулярно-пучковой эпитаксии (МЭП) квантоворазмерных гетероструктур широкозонных соединений A<sub>2</sub>B<sub>6</sub> и их характеристик, предназначенных для решения ряда задач оптоэлектроники. Особое внимание в работе уделено соединениям, которые позволяют расширить спектральный диапазон полупроводниковых лазеров в зелено-желтую область спектра. Такие лазеры востребованы в медицине, информационных технологиях, а также для всепогодной навигации в атмосфере и лазерной локации в морской воде.

С момента запуска в 1991 году первого лазера на основе ZnSe началось быстрое широкомасштабное развитие технологии получения широкозонных гетероструктур на основе соединений A<sub>2</sub>B<sub>6</sub>. В то время казалось, этим соединениям нет альтернативы в области создания эффективных источников света в видимой области спектра. Однако с появлением лазерных диодов на основе GaN возникла жесткая конкуренция между нитридной технологией и технологией соединений A<sub>2</sub>B<sub>6</sub>. И надо констатировать, что в ближней ультрафиолетовой, синей и частично в зеленой областях спектра нитридная технология в основном победила в этой конкуренции из-за более высокой надежности приборов на основе этих соединений. Тем не менее, нитридной технологии пока не доступны длинноволновая часть зеленого диапазона и желтый диапазон спектра. Поэтому исследования, направленные на разработку надежных приборов для этих диапазонов на основе соединений A<sub>2</sub>B<sub>6</sub>, остаются актуальными.

К началу диссертационной работы в том же коллективе, где выполнялась данная работа, уже были получены предварительные обнадеживающие результаты по выращиванию квантоворазмерных гетероструктур соединений A<sub>2</sub>B<sub>6</sub> для зеленых полупроводниковых лазеров. Кроме того, было предложено новое решение проблемы надежности лазеров зеленого диапазона путем использования конвертера излучения лазерного диода на основе GaN в лазерное излучение гетероструктуры на основе соединений A<sub>2</sub>B<sub>6</sub>. Однако ни дизайн структуры, ни технология ее выращивания не были оптимизированы с целью получение низких порогов генерации и высокой эффективности конвертера. Также не была исследована

возможность продвижения в желтую область спектра. В связи с этим диссертационная работа Грониной С.В. является своевременной и актуальной.

Диссертация состоит из введения, 5 глав, заключения и списка литературы. В введении обоснованы актуальность, цели и задачи исследования, формулируются защищаемые положения, новизна и научно-практическая значимость работы.

Первая глава представляет собой обзор литературы. Здесь нет ничего лишнего. Анализируются работы, которые непосредственно связаны с решаемыми задачами. Обзор помогает понять место данной работы среди известных исследований и актуальность поставленных задач.

Во второй главе рассматриваются технические и методологические аспекты МПЭ для выращивания пленок и гетероструктур широкозонных соединений  $A_2B_6$ . Описаны методы исследования полученных гетероструктур и их лазерных характеристик. Особо следует отметить тщательную калибровку температуры на поверхности подложки и разработку новой технологии начальной стадии эпитаксиального роста, основанной на низкотемпературном осаждении в режиме эпитаксии с повышенной миграцией адсорбированных атомов, что существенно снизило концентрацию структурных дефектов упаковки.

В третьей главе представлены результаты исследований, направленных на создание полупроводниковых лазеров для зеленого диапазона спектра с оптической накачкой и рекордно-низкими порогами генерации. Во-первых, была разработана новая конструкция структуры с градиентным волноводом и технология его изготовления. Такие волноводы обычно дают положительный эффект в лазерных диодах на основе соединений  $A_3B_5$ , однако сделать их на основе соединений  $A_2B_6$  является сложной технологической задачей, поскольку необходимо плавно в процессе роста изменять молекулярные потоки и температуру роста. В данной работе эта задача решается оригинально путем использования сверхрешеток  $ZnMgSSe/ZnSe$  и  $ZnSSe/ZnSe$  с изменяемым периодом. При этом основные потоки и температура подложки остаются неизменными. Изменяется только время перекрытия этих потоков соответствующими заслонками. Уделяется также большое внимание методам компенсации упругих напряжений, вызванных сильным рассогласованием периодов кристаллической решетки активных слоев  $CdSe$  и подложки  $GaAs$ .

Во-вторых, было оптимизировано число тонких активных слоев  $CdSe$  и их расположение внутри градиентного волновода с целью достижения минимального порога генерации. В-третьих, был использован метод дельта легирования структуры донорной примесью  $Cl$ . И, в-четвертых, был разработан новый метод формирования активных слоев,

основанный на использовании эпитаксии с повышенной миграцией не только слоев CdSe, но и барьерных слоев ZnSe. Все эти новшества позволили существенно повысить внутренний квантовый выход излучения слоев CdSe, увеличить фактор оптического ограничения и в результате существенно понизить порог генерации лазера до рекордных на сегодняшний день значений.

Четвертая глава посвящена исследованию возможности увеличения длины волны излучения гетероструктуры и лазера на ее основе до 590-600 нм. Сначала была исследована предельная длина волны генерации, которую можно получить на основе слоя CdSe в кристаллической матрице ZnSe. Проведенные исследования показали, что надежная генерация может быть получена лишь с длиной волны короче 567 нм. Для дальнейшего продвижения в длинноволновую область была предложена структура, в которой тонкий слой CdSe помещен в квантовую яму ZnCdSe/ZnSe. При синтезе такой гетероструктуры большое внимание уделялось компенсации внутренних напряжений, вносимых слоем CdSe и квантовой ямой ZnCdSe. Исследовано влияние асимметрии расположения тонкого слоя CdSe в квантовой яме ZnCdSe/ZnSe на излучательные и структурные характеристики гетероструктуры. Выполнены расчеты, выращены соответствующие структуры и проведены исследования этих структур, которые подтвердили высказанную идею о возможности реализации эффективного и надежного лазера, излучающего в желтой области спектра на длине волны вплоть до 600 нм.

Пятая глава посвящена разработке лазерного конвертера фиолетового (416-437 нм) излучения лазерного диода на основе GaInN в желто-зеленое (543-560 нм) излучение полупроводникового лазера на основе гетероструктуры из соединений A<sub>2</sub>B<sub>6</sub>. Для этого сначала была найдена длина резонатора полупроводникового лазера, при которой достигается минимальная пороговая мощность накачки. На основе полученных данных разработана конструкция микрочипа конвертера. Изготовлено несколько таких микрочипов на основе различных гетероструктур и исследованы их характеристики.

В заключении формулируются основные результаты работы.

Основные научные достижения, полученные в диссертации, следующие.

1. Впервые разработана технология плавного варьирования ширины запрещенной зоны и показателя преломления широкозонных полупроводников A<sub>2</sub>B<sub>6</sub> при одновременной компенсации локальных упругих напряжений, основанная на использовании переменнонапряженных сверхрешеток ZnMgSSe/ZnSe и ZnSSe/ZnSe. Продемонстрировано, что данная технология позволяет выращивать сложные лазерные гетероструктуры с градиентными волноводами методом молекулярно-пучковой эпитаксии без изменения температуры подложки и потоков молекулярных пучков в процессе роста. Полученные в работе

гетероструктуры с градиентным волноводом позволили снизить порог генерации в 2 раза до уровня 1.2-1.5 кВт/см<sup>2</sup>.

2. Разработан новый метод снижения концентрации безызлучательных каналов рекомбинации, обусловленных точечными дефектами нестехиометрии, в активной области лазерных гетероструктур CdSe/ZnSe, основанный на использовании эпитаксии с повышенной миграцией адсорбированных атомов при росте барьерных слоев ZnSe и использовании повышенных температур роста волновода Zn(Mg)SSe. Этим методом удалось вырастить гетероструктуру с повышенной внутренней квантовой эффективностью, что позволило снизить порог генерации лазера на основе этой гетероструктуры до рекордного значения 0.8 кВт/см<sup>2</sup> при комнатной температуре.

3. Разработан новый метод формирования гетеровалентной границы GaAs/ZnSe с пониженной концентрацией протяженных структурных дефектов, основанный на использовании низкотемпературной эпитаксии с повышенной миграцией адсорбированных атомов.

4. Теоретически и экспериментально продемонстрирована возможность создания эффективного полупроводникового лазера с оптической накачкой, излучающего в желтой области спектра (590-600 нм) путем использования гетероструктуры с активной областью в виде тонких слоев CdSe, асимметрично расположенных в квантовой яме ZnCdSe/ZnSe.

5. На основе разработанных гетероструктур соединений A<sub>2</sub>B<sub>6</sub>, излучающих в желто-зеленой области спектра, созданы прототипы инжекционных полупроводниковых лазерных конвертеров с оптической накачкой коммерческим лазерным диодом InGaN/GaN. Квантовая эффективность конверсии достигала 14 % для спектральной области 520-550 нм и 4.5% - для спектральной области 558-566 нм

Кроме отмеченных достижений в диссертации приведены и другие результаты, имеющие существенное практическое значения для развития технологии МПЭ гетероструктур соединений A<sub>2</sub>B<sub>6</sub>. Среди этих результатов следует отметить, что разработанные технологические методы были перенесены на отечественное технологическое оборудование молекулярно-пучковой эпитаксии компании ЗАО «НТО».

Имеется ряд замечаний по диссертации, часть из них связана с оформлением работы. В некоторых местах отсутствует должное определение параметров. Например, на стр. 60 - непонятно, что такое удельное оптическое ограничение; на стр. 75 - параметр G<sub>0</sub>; на стр. 96 – ряд параметров в формулах 4.1-4.3; на стр. 96 - параметр уширения КЯ. Нетривиальные формулы 1.4 – 1.6 представлены без объяснений, как они получены, или ссылки на первоисточник. Не указан масштаб на изображениях, представленных на рисунках 4.16б, 4.17б, 4.22б. Хотя в целом работа написана понятно, в хорошем научно-техническом стиле.

Замечания по существу следующие.

1. В работе тонкий слой CdSe называется слоем квантовых точек. В кристаллической матрице ZnSe или ZnCdSe безусловно этот слой получается сильно неоднородным. Однако в работе не обсуждается, какой масштаб неоднородности приводит к локализации неравновесных носителей. В частности на рис. 4.19 указано, что характерный латеральный размер квантовой точки составляет примерно 1.3 нм. Сомнительно, чтобы неоднородность с таким латеральным размером могла локализовать носитель тока. Поэтому возникает вопрос: правомерно ли слой CdSe называть слоем квантовых точек?
2. В работе практически отсутствует анализ влияния неоднородности возбуждения структуры при оптической накачке на характеристики лазера, хотя используется оптическая накачка на различных длинах волн от 337 нм (излучение азотного лазера) до 416-437 нм (излучение лазерных диодов). В частности, излучение с длиной волны 437 нм может слабо поглощаться в ZnSSe/ZnSe сверхрешетке, и возбуждение будет идти в основном через нижний слой ZnMgSSe. При накачке на длине волны 337 нм, наоборот, будут возбуждаться преимущественно верхние слои гетероструктуры.
3. Экспериментально продемонстрировано, что помещение тонкого слоя CdSe в квантовую яму ZnCdSe/ZnSe вместо использования квантового слоя CdSe/ZnSe или квантовой ямы ZnCdSe/ZnSe позволяет получить излучение с большей длиной волны и сдвинуться в желтый диапазон спектра. Однако при этом не понятно, как удастся скомпенсировать возросшие напряжения сжатия? Вероятно, это не удастся сделать в полной мере, и частичная релаксация все же происходит. При этом эффективность излучения может сохраняться высокой из-за того, что структурные дефекты удалены на гетерограницу ZnSSe/ZnSe от области излучательной рекомбинации (слой CdSe/ZnCdSe).
4. В работе рисуются в основном диаграммы потолка валентной зоны. Говорится, что разрыв зоны проводимости на гетерограницах ZnSSe/ZnSe мал, и им можно пренебречь. Однако разрыв зоны проводимости на гетерограницах ZnMgSSe/ZnSSe и ZnSe/CdSe заметный. Поэтому более наглядными были бы зонные диаграммы. В частности возникает вопрос: способна ли квантовая точка CdSe локализовать электрон?

Тем не менее, выявленные недостатки не снижают общего хорошего впечатления о диссертации. В диссертационной работе решена практически важная задача разработки воспроизводимой современной технологии молекулярно-пучковой эпитаксии для получения варизонных полупроводниковых соединений A<sub>2</sub>B<sub>6</sub> и квантово-размерных гетероструктур на их основе, что необходимо как для продолжения фундаментальных научных исследований этих материалов, так и для разработки различных оптоэлектронных приборов, работающих в желто-зеленой области спектра.

Достоверность представленных в диссертационной работе научных результатов подтверждается соответствием ряда из них результатам, полученным в других научных коллективах, включая зарубежных, а также реализацией на их основе действующих лазеров с высокими значениями параметров.

Содержание автореферата соответствует содержанию диссертации. В диссертационной работе изложение материала сопровождается хорошим литературным обзором.

Основные результаты работы докладывались на многих российских и международных конференциях, посвященных физике и технологии полупроводников. По теме диссертации опубликованы 14 научных статей в ведущих рецензируемых отечественных и международных журналах и 5 статей в трудах конференций.

Исследования молекулярно-пучковой эпитаксии соединений  $A_2B_6$  и их характеристик, включающие в себя ряд оригинальных методических разработок, выполнены лично автором или под его непосредственным руководством. Диссертация Гроина С.В. представляет собой единолично написанную научную работу, в которой содержится новое решение проблемы в области физики и технологии полупроводников.

Диссертация Гроина С.В. представляет собой законченное исследование и полностью отвечает 5 требованиям «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук.

Официальный оппонент,

Заведующий лабораторией лазеров с катодно-лучевой накачкой

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

Физический институт им. П.Н. Лебедева Российской академии наук

доктор физ.-мат. наук, профессор

В.И. Козловский

«20» ноября 2015 года

«Подпись официального оппонента доктора физ.-мат. наук Козловского В.И. заверяю.»

И.о. ученого секретаря

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

Физический институт им. П.Н. Лебедева Российской академии наук

кандидат физ.-мат. наук

М.М. Цвентух

«20» ноября 2015 года