

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Цацульникова Андрея Федоровича «Светоизлучающие III-N гетероструктуры с трехмерной локализацией носителей заряда», представленную на соискание ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 01.04.10 – физика полупроводников

Актуальность темы диссертации

Актуальность темы обусловлена высокими темпами развития электроники на основе гетероструктур широкозонных твердых растворов AlInGaN (III-N соединения). В настоящее время такие приборы востребованы в промышленных (в первую очередь, в области освещения и создания мощных СВЧ и силовых устройств) и в бытовых применениях (например, светодиодные лампы). Особенно актуальными являются проблемы, связанные с исследованиями в области технологии изготовления III-N гетероструктур. Это обусловлено тем, что несмотря на впечатляющий прогресс, существует ряд фундаментальных проблем, ограничивающих синтез гетероструктур AlInGaN, ключевой из которых является несогласованность всех III-N соединений по периоду кристаллической решетки. Кроме того, в силу ограниченности в объемах производства и, следовательно, высокой цены, для эпитаксиального роста используются не собственные подложки нитрида галлия, а инородные подложки (синтетический корунд, кремний, карбид кремния). Проблема отсутствия подложек приводит к тому, что типичная плотность дефектов для гетероструктур AlInGaN, выращенных на подложках сапфира, составляет более 10^8 см^{-2} . Несогласованность периодов решетки InN и GaN, приводит к тому, что квантовые ямы InGaN с высоким содержанием индия имеют очень низкое структурное совершенство, что не позволяет реализовать эффективное излучение во всем видимом диапазоне длин волн, что принципиально возможно для III-N соединений. Следовательно, актуальной становится исследуемая в работе задача разработки новых подходов к эпитаксиальному росту III-N гетероструктур. В представленной работе изучен подход, основанный на использовании трехмерной локализации носителей в квантовых ямах InGaN для реализации эффективной люминесценции. Для формирования гетероструктур была выбрана газофазная эпитаксия из металлорганических соединений, которая в настоящее время является основным промышленным методом изготовления III-N гетероструктур. Для создания центров трехмерной локализации в работе было предложено использовать эффект фазового распада, который наблюдается в слоях InGaN даже с небольшим содержанием индия. Цикл публикаций, вошедших в работу, охватывает период с середины 90-х годов до 2017 года, что совпадает с периодом становления III-N технологии и свидетельствует о проведении в работе комплексных исследований взаимосвязи параметров эпитаксиального роста и структурных и оптических свойств различных типов гетероструктур с активными областями на основе InGaN/GaN квантовых ям, излучающих в диапазоне длин волн от синей до красной области спектра.

Таким образом, можно заключить, что выбранная тема и цели исследований в диссертации А.Ф. Цацульникова являются актуальными и направлены на решение ключевых проблем технологии III-N гетероструктур за счет поиска новых подходов к формированию InGaN/GaN активных областей, позволяющих повысить внешнюю квантовую эффективность люминесценции и расширить спектральный диапазон излучения светоизлучающих приборов (светодиодов и лазеров).

Структура диссертации

Диссертация состоит из введения, трех глав, заключения и списка литературы. Она содержит 200 страниц текста, включая 113 рисунков и 9 таблиц. Список цитируемой литературы содержит 126 наименований.

Во введении обоснована актуальность темы исследований, сформулированы цели и задачи работы, а также приведены положения, выносимые на защиту.

Цель работы заключалась в разработке экспериментальных методов формирования In-обогащенных областей в светоизлучающих гетероструктурах на основе III-N материалов, обеспечивающих трехмерную локализацию носителей, методом газофазной эпитаксии из металлоорганических соединений (ГФЭ МОС), комплексном исследовании взаимосвязи условий роста и структурных и оптических свойств выращенных гетероструктур, и создании на основе разработанных методов новых типов гетероструктур для светоизлучающих приборов.

Для достижения поставленной цели в ходе работы решались следующие основные задачи:

1. Исследование технологических методов формирования In-обогащенных областей в InGaN КЯ.
2. Изучение влияния дизайна (последовательности, толщин и химического состава слоев) многослойных III-N гетероструктур на формирование In-обогащенных областей в КЯ InGaN.
3. Комплексное исследование взаимосвязи условий роста, структурных и оптических свойств, выращенных КЯ InGaN.
4. Создание на основе разработанных методов роста КЯ InGaN новых типов гетероструктур, в том числе приборных.

Изложение диссертационной работы по оригинальным главам 1-3, в основном, соответствует указанным задачам.

Первая глава посвящена исследованиям технологических методов формирования In-обогащенных областей в квантовых ямах InGaN, для которых характерен локальный фазовый распад и формирование In-обогащенных областей с трехмерной локализацией носителей вплоть до комнатной температуры. Для формирования In-обогащенных областей использовалось влияние легко контролируемых при росте технологических параметров, таких как температура, давление и состав газовой атмосферы в реакторе. Проведены детальные исследования зависимости структурных и оптических свойств квантовых ям InGaN от ростовых параметров и изучена возможность реализации высокой эффективности излучения. Исследовано влияние прерываний роста после осаждения квантовой ямы InGaN в азотной и азот-водородной атмосфере на ее свойства и показано, что для квантовых ям InGaN, излучающих в синей области спектра, присутствие водорода в атмосфере реактора во время прерываний роста приводит к эффективной трансформации материала квантовой ямы в массив островков, имеющих латеральные размеры десятки нанометров (при определенных условиях роста к формированию полностью изолированных островков). Увеличение давления в реакторе стимулирует такой процесс трансформации. С другой стороны, было показано, что использование азот-водородной смеси при росте квантовых ям InGaN при низком давлении позволяет подавить неоднородность распределения атомов индия в квантовых ямах. Помимо формирования больших островков, в квантовых ямах InGaN образуются локальные In-обогащенные области, имеющие размеры единиц нанометров и плотность более 10^8 см^{-2} , которые могут быть рассмотрены как квантовые точки. Показано, что формирование таких квантовых точек может контролироваться условиями их роста, при этом термоциклирование в процессе роста квантовой ямы позволяет стимулировать образование квантовых точек.

Дельтаобразная плотность состояний в квантовых точках нанометрового размера была установлена с помощью исследований фотолюминесценции с временным разрешением при резонансном возбуждении. Установлено, что активные области лазерных структур на основе квантовых точек InGaN характеризуются высоким коэффициентом усиления, что позволяет реализовать стимулированное в горизонтальном (торцевые лазерные структуры) и вертикальном направлении (в структурах поверхностно-излучающих лазеров) излучение.

Во второй главе диссертации описаны различные типы InGaN/(Al,Ga)N гетероструктур, основанные на технологических методах формирования областей с трехмерной локализацией носителей заряда. Использование влияния прерываний роста в азот-водородной атмосфере на свойства квантовых ям InGaN позволило разработать новый метод формирования короткопериодных сверхрешеток InGaN/GaN, в котором использовались две стадии: рост слоя InGaN и прерываний роста в азот-водородной атмосфере. Во время прерываний роста происходила декомпозиция приповерхностного слоя InGaN, удаление атомов In с поверхности и формирование слоя GaN. Таким образом, при циклическом повторении стадий роста и прерываний происходит формирование сверхрешетки, состоящей из слоев InGaN и GaN. Поскольку глубина конвертации InGaN в GaN составляет 1-2 нм и слабо зависит от времени конвертации, при данном методе толщина слоев сверхрешетки «самоконтролируется» процессом конвертации, что дает возможность получать сверхтонкие слои сверхрешетки с высокой точностью. На основе развитых технологических подходов была изучена применимость концепции субмонослойного роста для гетероструктур InGaN/(Al,Ga)N. Установлено, что при росте квантовых ям InGaN с помощью субмонослойного осаждения их структурные свойства определяются не только условиями роста, но и количеством и эффективной толщиной субмонослоев и барьерами между ними. Проведены исследования особенностей формирования In-обогащенных центров локализации в квантовых ямах InGaN, осаждаемых в матрицу InGaN меньшего состава или AlGaN. Если в случае квантовых ям InGaN в матрице InGaN наблюдается стимулированное формирование In-обогащенных областей, то в случае квантовых ям InGaN, в матрице AlGaN распределение атомов индия более однородно. Предложены оригинальные методы трансформации квантовых ям InGaN в массив островков с помощью роста композитных InAlN/InGaN структур, в которых узкозонная квантовая яма InGaN осаждалась на поверхность широкозонных трехмерных InAlN стрессоров, и с помощью метода наномаскирования с использованием GaN-AlN структур.

Третья глава посвящена созданию на основе разработанных методов роста квантовых InGaN новых типов приборных светоизлучающих гетероструктур. Показано, что комбинированное использование короткопериодных сверхрешеток InGaN/GaN и квантовых ям InGaN, трансформированных в массив островков, позволяет расширить спектральный диапазон излучения и разработать конструкцию активной области монолитных светодиодных структур, содержащей несколько квантовых ям InGaN, излучающих при различных длинах волн. Установлено, что светодиодные структуры, содержащие в активной области массив островков InGaN, ограниченный с одной или обеих сторон короткопериодными сверхрешетками InGaN/GaN с постоянным или переменным содержанием атомов индия, позволяют увеличить эффективность излучения за счет подавления безызлучательной рекомбинации. Свойства выращенных структур были проанализированы с помощью моделирования транспорта носителей. Исследования протекания носителей через такую «островковую» активную область показало, что транспорт носителей в основном происходит между островками в матрице, и инжекция носителей в островки осуществляется, в основном, через их края. Данный вывод был подтвержден исследованиями вольт-амперных характеристик выращенных структур. Развитые методы формирования квантовых ям InGaN и короткопериодных сверхрешеток InGaN/GaN

были использованы для создания светодиодных структур желто-зеленого диапазона. Установлено, что улучшение структурных и оптических свойств реализуется в активной области на основе одной квантовой ямы InGaN с высоким содержанием индия и нижележащей короткопериодной сверхрешетке. Созданы безлюминофорные белые светодиоды с монокристаллической активной областью, излучающей на нескольких длинах волн в диапазоне 440-570 нм, и люминофорные белые светодиоды с монокристаллической активной областью, излучающей в диапазоне 440-530 нм. Белые люминофорные светодиоды с монокристаллической активной областью продемонстрировали предельно высокие значения индекса цветопередачи $Ra(8)=98.6$ и $Ra(14)=97.4$ при CCT=3300-3500 К, которые очень близки к максимальному экспериментально продемонстрированному значению CRI=99.1 для источника белого света на основе ультрафиолетового светодиода и трех люминофоров.

На основе проведенных исследований получен ряд, обладающих **научной новизной и практической ценностью** результатов.

1. Впервые продемонстрирована *in-situ* трансформация сплошной квантовой ямы InGaN в массив изолированных островков, стимулированная условиями эпитаксиального роста: прерываниями роста в азот-водородной атмосфере после осаждения КЯ InGaN и давлением в процессе роста.
2. Впервые для InGaN/GaN гетероструктур предложен и изучен метод субмонослойного роста.
3. Впервые созданы короткопериодные сверхрешетки InGaN/GaN с минимальной толщиной слоев 0.5 нм с помощью оригинального метода циклической конвертации растущего слоя InGaN в GaN при прерываниях роста в азот-водородной атмосфере.
4. Впервые показана возможность реализации излучения III-N гетероструктур в красной области спектра за счет использования композитных гетероструктуры InGaN/GaN/InAlN.
5. Впервые созданы структуры синего диапазона, желто-зеленого диапазона и светоизлучающие структуры с монокристаллической активной областью, излучающие на нескольких длинах волн, основанные на комбинации короткопериодных сверхрешеток InGaN/GaN, и трансформированных в островки квантовых ям InGaN.

Практическая значимость результатов, полученных в диссертационной работе

Предложен способ управления морфологией слоев InGaN в активной области, что позволило разработать методы формирования как пространственно неоднородных, так и пространственно однородных квантовых ям InGaN. Была продемонстрирована возможность контролировать длину волны и ширину линии излучения и создавать светоизлучающие приборы с высокой эффективностью излучения за счет подавления транспорта носителей к центрам безызлучательной рекомбинации. Впервые для InGaN/GaN гетероструктур исследован метод субмонослойного роста. Достигнута эффективность излучения в диапазоне длин волн от 530 до 560 нм, превышающая современный уровень за счет разработки технологии и конструкция активной области светодиодных структур желто-зеленого диапазона.

Вариация барьеров, разделяющих квантовые ямы, излучающие на различных длинах волн, в активной области монокристаллических светодиодов короткопериодных сверхрешеток InGaN/GaN и барьеров GaN различной толщины позволяет контролировать цветовые характеристики излучения за счет изменения транспорта носителей заряда между слоями InGaN с различным содержанием индия в активной области монокристаллического светодиода.

Достоверность результатов, научных положений и выводов хорошо обоснована и подтверждается подробным анализом литературных источников по теме диссертационной

работы, большим объемом проведенной экспериментальной работы и воспроизводимостью и непротиворечивостью результатов, хорошим согласием экспериментальных данных с результатами моделирования, использованием большого количества стандартных методик измерений структурных, оптических и электрических свойств образцов III-N гетероструктур, созданием светодиодов желто-зеленого диапазона с эффективностью превышающей современный уровень, созданием белых монокристаллических светодиодов с предельными цветовыми параметрами и широкой апробацией работы на отечественных и международных конференциях и публикацией результатов в рецензируемых журналах.

Замечания по диссертационной работе

1. В работе подробно не обсуждается может ли трансформация сплошной квантовой ямы InGaN в массив островков, привести к неполному захвату инжектированных носителей, и, следовательно, как это отразится на зависимости внешней квантовой эффективности излучения от тока?
2. В диссертации многократно упоминается, что формирование островков InGaN в активной области подавляет транспорт носителей к областям дефектов, однако, особенности транспорта носителей в структурах с островками детально не рассмотрены. Не ясно, носители сразу захватываются в островки или сначала они захватываются в состоянии квантовых ям, и только после этого, двигаясь в плоскости квантовых ям, они захватываются в островки InGaN?
3. В работе описана проблематика формирования островков в пределах квантовых ям. При этом остался невыясненным вопрос зависит ли оптимальный с точки зрения излучательной эффективности СИД размер островков от ширины квантовой ямы?
4. В работе описаны механизмы формирования островков InGaN и способы управления их размером, однако нет упоминаний о том, какой все же размер предпочтителен для формирования светодиодных гетероструктур? Зависит ли указанный размер островков от длины волны излучения гетероструктуры?
5. В ряде случаев, сравнение приборных характеристик образцов дано в относительных единицах, что затрудняет оценку практической ценности предлагаемых подходов.
6. Диссертация не лишена ряда ошибок и опечаток, которые, тем не менее, имеют, в основном, рекомендательный характер или относятся к оформлению диссертации.

Сделанные замечания не ставят под сомнение основные результаты и выводы диссертационной работы и не снижают общую положительную оценку работы в целом.

Оценка диссертации в целом.

Оценивая работу в целом можно отметить, что диссертация Цацульникова А.Ф. «Светоизлучающие III-N гетероструктуры с трехмерной локализацией носителей заряда» является научно-исследовательской работой, выполненной на высоком научном и методическом уровне, и содержит новые важные научные результаты, ряд из которых был получен впервые, в актуальном направлении физики полупроводников, которые представляют ценность для разработки и создания светоизлучающих гетероструктур на основе гетероструктур InAlGaN для высокоэффективных источников света. Представленные к защите положения являются обобщением экспериментальных результатов, полученных автором в ходе выполнения исследований, обладают научной новизной и практической значимостью и в полной мере представлены в работах. Основные результаты работы докладывались на всероссийских и международных конференциях, посвященных физике и технологии полупроводников. По теме диссертации опубликована 51 научная статья в ведущих

рецензируемых отечественных и международных журналах. Автореферат и опубликованные работы достаточно полно и правильно отражают содержание диссертации и ее основные результаты.

Заключение

Тема и содержание диссертации соответствуют специальности 01.04.10 «Физика полупроводников». По актуальности темы, новизне и достоверности полученных результатов работа соответствует критериям, предъявляемым к диссертации на соискание ученой степени доктора наук, установленным Постановлением Правительства «О порядке присуждения ученых степеней» от 24 сентября 2013 года №842, а ее автор, Цацульников Андрей Федорович, несомненно, заслуживает присуждения ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 01.04.10 - физика полупроводников.

Официальный оппонент

начальник НТЦ

АО «НИИ «Полюс» им. М.Ф. Стельмаха»

доктор технических наук

Мармалюк Александр Анатольевич

Акционерное Общество «Научно-исследовательский институт «Полюс» им. М.Ф. Стельмаха»

117342, г. Москва, ул. Введенского, 3 стр.1.

Телефон: (495) 333-33-25

e-mail: almarm@mail.ru

Подпись официального оппонента Мармалюка Александра Анатольевича удостоверяю:

Ученый секретарь

АО «НИИ «Полюс» им. М.Ф. Стельмаха»

кандидат физико-математических наук

Кротов Юрий Александрович

« ____ » _____ 2019 г.