

## 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

Приборы на основе широкозонных материалов AlInGaN являются одним из самых быстрорастущих сегментов рынка последних лет. Это связано с созданием на их основе высокоэффективных белых светодиодов, на основе которых изготавливаются энергоэффективные осветительные приборы, экраны телевизоров, мониторов, телефонов. Создание полупроводниковых AlInGaN лазеров с меньшей длиной волны, чем у лазеров на основе традиционных гетероструктур AlInGaAsP позволило в несколько раз увеличить плотность записи на компакт диски. Очень перспективным является возможность создания AlInGaN ультрафиолетовых источников света для устройств обеззараживания воды. Все эти применения отражают высокую актуальность исследований в данной области. Особенно это важно в связи с тем, что, несмотря на значительный прогресс, возможности гетероструктур на данной системе материалов в приборной области реализованы далеко не в полной степени. Например, ширина запрещенной зоны тройного раствора InGaN изменяется в пределах 3.4-0.7 эВ в зависимости от содержания индия, что позволяет перекрыть не только видимый, но и ближний ИК диапазон. Однако промышленно выпускаются светодиоды только для достаточно узкого видимого диапазона. Описанные выше проблемы связаны с существованием как технологических, так и физических ограничений, приводящих к падению эффективности излучения с увеличением длины волны. К технологическим проблемам, в первую очередь, относится сложность создания InGaN квантовых ям с высоким содержанием индия, вызванная значительным рассогласованием параметров кристаллической решетки InN и GaN, приводящим к образованию дефектов и увеличению интенсивности безызлучательной рекомбинации. К физическим проблемам можно отнести существование сильного пьезоэлектрического поля в квантовых ямах InGaN, увеличивающегося с ростом содержания индия, которое приводит к пространственному разделению электронов и дырок и, следовательно, к уменьшению эффективности излучательной рекомбинации.

Актуальным становится разработка новых типов гетероструктур и технологических подходов, позволяющих преодолеть данные проблемы. Эти задачи рассматривались в диссертации А.Ф. Цацульникова. Для их решения был выбран подход, который находится в русле современного направления развития физики и технологии наногетероструктур, а именно было предложено перейти от использования сплошных квантовых ям InGaN к изолированным островкам, обеспечивающим трехмерную локализацию носителей, которые подавляют транспорт носителей в гетероструктурах, содержащих дефекты, увеличивая эффективность излучения. Необходимо отметить, что для формирования островковой структуры в диссертационной работе предложены оригинальные методы трансформации квантовой ямы InGaN в массив островков непосредственно в течение эпитаксиального процесса без использования дополнительных постростовых методов.

Таким образом, диссертационная работа А.Ф. Цацульникова направлена на решение актуальных в настоящее время проблем физики и технологии создания III-N гетероструктур и предложенные пути их решения соответствуют современным мировым тенденциям в данной области.

### **Структура и основное содержание диссертационной работы**

Диссертация состоит из введения, трех глав, заключения, списка цитированной литературы. Объем диссертации составляет 200 страниц, включая 113 рисунков, 9 таблиц. Список публикаций по теме диссертации содержит 51 наименование. Список цитируемой литературы содержит 126 наименований.

Первая глава посвящена формированию областей трехмерной локализации носителей заряда в InGaN/(Al,Ga)N квантоворазмерных гетероструктурах. Было исследовано влияние состава газовой атмосферы в реакторе на структурные свойства InGaN/GaN гетероструктур. Изучено влияние давления при эпитаксиальном росте на структурные свойства квантовых ям InGaN. Установлено, что применение прерываний роста в азот-водородной атмосфере после осаждения квантовых ям InGaN позволяет трансформировать сплошные квантовые ямы в массив изолированных островков с латеральными размерами от единиц до десятков нанометров, а увеличение давления при росте квантовой ямы InGaN стимулирует данный процесс. Было исследовано неоднородное распределение индия в КЯ и островках InGaN методами фотолюминесценции и просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения. Исследовано неоднородное распределение индия в квантовых ямах, выращенных методом термоциклирования. Применение прерываний роста в азот-водородной атмосфере или рост квантовых ям InGaN/GaN методом термоциклирования позволяет формировать квантовые точки InGaN, имеющие латеральные размеры единицы нанометров. Продемонстрировано формирование однородных по составу квантовых ям InGaN при их росте в азот-водородной атмосфере при низком давлении до 200 мбар.

Во второй главе исследованы различные типы InGaN/(Al,Ga)N гетероструктур, основанные на технологических методах формирования областей с трехмерной локализацией носителей заряда. Исследованы короткопериодные сверхрешетки InGaN/GaN, сформированные методом конвертации InGaN в GaN во время циклических прерываний роста слоя InGaN в азот-водородной атмосфере. Данный метод позволяет формировать короткопериодные сверхрешетки InGaN/GaN с минимальными толщинами слоев ~0.5-1 нм и количеством периодов вплоть до 60. Впервые для III-N материалов созданы субмонослойные InGaN/GaN гетероструктуры, для которых характерно формирование областей с трехмерной локализацией носителей даже для небольшого содержания атомов индия (длина волны излучения таких структур лежит в ближней ультрафиолетовой области спектра). Исследовано влияние материала матрицы, в которую происходило осаждение квантовой ямы InGaN, на неоднородное распределение индия. Установлено, что осаждение квантовой ямы InGaN в матрицу InGaN меньшего состава приводит к неоднородному распределению атомов индия и увеличению энергии локализации носителей относительно InGaN/GaN гетероструктур. В случае гетероструктур InGaN/AlGaN увеличивается энергия локализации носителей, но распределение атомов индия в квантовой яме InGaN становится более однородным. Изучен рост композитных InAlN/InGaN гетероструктур в которых напряженная узкозонная квантовая яма InGaN осаждалась на поверхность трехмерных стрессоров, формирующихся при осаждении широкозонного материала InAlN. Были продемонстрированы методы контроля размеров InAlN стрессоров с помощью прерываний роста. Детально методом просвечивающей микроскопии исследованы структурные особенности стрессоров в зависимости от толщины слоя InAlN.

Показано, что при определенных параметрах таких структур наблюдается формирование InGaN островков в квантовой яме, причем их положение коррелирует с расположением нижележащих InAlN стрессоров. Показана возможность реализации излучения в красной области спектра в таких композитных структурах. Предложен метод in-situ наномаскирования для формирования областей с трехмерной локализацией носителей в квантовых ямах InGaN. При использовании данного метода квантовая яма осаждалась на поверхность AlN/GaN структуры, в которой in-situ сформированы локальные ямки травления с помощью прерываний роста в азот-водородной атмосфере. В этих ямках происходило формирование InGaN областей с большим содержанием атомов индия, что позволило существенно увеличить длину волны излучения при невысоком среднем содержании индия.

Третья глава содержит результаты применения разработанных методов роста квантовых ям InGaN и сверхрешеток InGaN/GaN для создания светоизлучающих структур с активной областью на основе квантовых ям InGaN и короткопериодных сверхрешеток InGaN/GaN. Были исследованы светодиодные структуры, излучающие в синем и желто-зеленом диапазонах. Были исследованы структуры, излучающие в синей области спектра, имеющие различный дизайн, основанный на совместном использовании нескольких островковых InGaN квантовых ям, ограниченных с одной или с двух сторон короткопериодными InGaN/GaN сверхрешетками. Показано, что использование ограничивающих сверхрешеток позволяет уменьшить безызлучательную рекомбинацию в светодиодных структурах. Необходимо отметить результаты теоретического исследования инжекции носителей через многослойную InGaN/GaN активную область, которые показали, что захват носителей в островки происходит через их боковые грани. В светодиодных структурах желто-зеленого диапазона максимальная эффективность была достигнута при использовании одиночной квантовой ямы InGaN, с высоким содержанием индия, осажденной на специально разработанную последовательность слоев, включающих последовательность InGaN/GaN и слой GaN, осажденный при низкой температуре роста. Были созданы безлюминофорные и люминофорные белые светодиоды с монолитной активной областью на основе квантовых ям InGaN, излучающих в различных областях спектра, и короткопериодных InGaN/GaN сверхрешеток. Была проведена оптимизация дизайна гетероструктур и предложен метод управления цветовыми параметрами безлюминофорного белого светодиода с монолитной активной областью с использованием импульсного возбуждения. Для белых светодиодов с монолитной активной областью, излучающей при 440-450 и 490-510 нм, и люминофорным желто-красным покрытием продемонстрированы очень высокие индексы цветопередачи при цветовой температуре, соответствующей промежутку «теплый»-«холодный» свет.

Основными **результатами работы являются:**

1. Показано, что применение прерываний роста в азот-водородной атмосфере после осаждения квантовой ямы InGaN позволяет ее трансформировать в массив изолированных островков с латеральными размерами от единиц до десятков нанометров. При определенных технологических условиях формируются области, обогащенные атомами индия и имеющие латеральные размеры единицы нанометров, т.е. квантовые точки, которые определяют оптические свойства гетероструктур InGaN/GaN вплоть до комнатной температуры и высоких плотностей возбуждения.
2. Рост квантовых ям InGaN в азот-водородной атмосфере при низком давлении (до 200 мбар) позволяет получать однородные по распределению атомов индия квантовые ямы.
3. На основе разработанных методов роста квантовых ям InGaN были выращены новые типы III-N гетероструктур. Сформированы короткопериодные сверхрешетки InGaN/GaN с

толщинами слоев  $\sim 1$  нм и большим количеством периодов (вплоть до 60-ти периодов). Развита метод субмонослойного роста квантовых ям InGaN, который позволяет стимулировать формирование в них In-обогащенных областей. Исследованы структурные и оптические свойства гетероструктур InGaN/InGaN (меньшего состава) и InGaN/AlGaN. Созданы и исследованы композитные InAlN/GaN/InGaN гетероструктуры, обеспечивающие излучение вплоть до красной области спектра.

4. Созданы светодиодные структуры синего и желто-зеленого диапазонов. Трансформация сплошной квантовой ямы в массив изолированных островков позволяет подавить транспорт носителей в плоскости квантовой ямы к областям дефектов, обеспечивая высокую эффективность излучения. Использование короткопериодных сверхрешеток InGaN/GaN в активной области светодиодных структур позволяет улучшить структурное совершенство, инжекционные свойства и реализовать высокую эффективность излучения. Разработан дизайн светодиодных структур желто-зеленого диапазона, имеющих высокую эффективность излучения.

5. Созданы и изучены гетероструктуры для источников белого света с монокристаллической активной областью на основе квантовых ям InGaN, излучающих в различных спектральных диапазонах. Исследованы параметры излучения в зависимости от типов барьеров, разделяющих квантовые ямы, и от длин волн излучения квантовых ям. Показана возможность реализовать в белых светодиодах с монокристаллической активной областью динамически изменяющиеся цветовые параметры излучения. Использование светодиодной гетероструктуры с монокристаллической активной областью совместно с люминофорным покрытием позволило создать белые светодиоды, имеющие высокие значения внешней квантовой эффективности и предельные значения индекса цветопередачи.

### **Новизна и практическая значимость полученных результатов**

Новизна результатов исследований, приведенных в диссертационной работе А.Ф. Цацульникова, заключается в первую очередь в предложенных методах формирования областей с трехмерной локализацией в квантовых ямах InGaN непосредственно в процессе эпитаксиального роста.

1. Впервые проведены исследования морфологической трансформации квантовых ям InGaN в массив индий-обогащенных островков непосредственно в процессе эпитаксиального роста методом газофазной эпитаксии из металлоорганических соединений.

2. Показано, что рост квантовых ям InGaN в азот-водородной атмосфере при низком давлении в реакторе дает возможность реализовать однородные по содержанию индия квантовые ямы.

3. Впервые продемонстрировано формирование нитридных гетероструктур в режиме субмонослойного осаждения, что позволило управлять структурными свойствами InGaN/GaN гетероструктур.

4. Впервые предложен метод формирования короткопериодных сверхрешеток InGaN/GaN с помощью циклической конвертации растущего слоя InGaN в GaN при прерываниях роста в азот-водородной атмосфере.

5. Впервые предложен метод формирования изолированных островков InGaN в композитных InGaN/GaN/InAlN гетероструктурах при последовательном осаждении квантовой ямы InGaN над массивом трехмерных островков InAlN.

6. Использование комбинации короткопериодных сверхрешеток InGaN/GaN и массивов островков InGaN позволило реализовать новые варианты конструкций активных областей

светодиодных структур синего диапазона и светодиодные структуры с монокристаллической активной областью, имеющей несколько линий излучения.

**Достоверность результатов, научных положений и обоснованность научных положений и выводов.** Достоверность результатов диссертационной работы подтверждается большим объемом полученных экспериментальных результатов и их воспроизводимостью, применением многочисленных независимых методов исследования, сопоставлением экспериментальных данных с теоретическими исследованиями, созданием приборов на основе разработанных гетероструктур (светодиодов желто-зеленого диапазона с эффективностью превышающей современный уровень и белых светодиодов с монокристаллической активной областью, имеющими предельные цветовые параметры) и публикацией результатов работы в рецензируемых журналах и их апробацией на всероссийских и международных конференциях.

### **Замечания по диссертационной работе**

1. Для интерпретации и объяснения результатов автор обычно привлекает технологические и ростовые аргументы и недостаточно активно использует особенности зонной структуры и наличие в рассматриваемых гетероструктурах встроенных спонтанных и пьезополей. Между тем, интенсивность электролюминесценции светоизлучающих структур определяется распределением носителей заряда и потенциала и всегда, например, необходимо иметь в виду, что максимум бимолекулярной рекомбинации имеет место в области с максимальной величиной напряженности электрического поля.

2. Помещение КПСР между  $p$ -слоем и активной областью увеличивает расстояние между ними, так что активная область оказывается расположенной в регионе с пониженной концентрацией атомов Mg (с. 131). Это фактор очевидного улучшения геометрии прибора. С другой стороны, такой прием может вывести излучающую квантовую яму из области с максимальной величиной напряженности электрического поля, что может играть обратную роль с точки зрения обеспечения высокой ВКЭ.

3. Трудно согласиться с выводом автора о более низком структурном качестве активных областей на основе InGaN, по сравнению с активными областями на основе островков (с. 126). Очевидно, КЯ с составом 0.17 по In не имеют дефектной структуры и являются кристаллически более совершенными, чем структуры со спонтанно выращенными наноструктурами разного размера, состава и геометрического положения.

4. Цитирую с. 98: “Оценки энергии активации для УФ линии фотолюминесценции дают значение 250 мэВ для КЯ в матрице AlGaN и 180 мэВ для КЯ в матрице GaN, что хорошо согласуется со значением разрыва зон на гетерогранице”. Что здесь понимается под энергией активации и как она связана с величиной разрыва зон?

5. Неудачная и физически неверная фраза “электроны и дырки рождаются на локализованных уровнях и их энергия ниже энергии непрерывного спектра...” (с. 91).

6. При использовании “отн. ед.” на графиках максимальное значение на соответствующей оси не может превышать 1. Это правило не выполняется на рис. 59, 60, 61, 63, 86, 102 и др.

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**

Диссертационная работа А.Ф. Цацульникова является завершенным научным исследованием, характеризуется высоким научно-методическим уровнем. Цели и задачи, поставленные в работе, полностью реализованы. Полученные автором результаты опубликованы в более чем 50 рецензируемых научных журналах и неоднократно докладывались на всероссийских и

международных научных конференциях. Автореферат и публикации полно и адекватно отражают содержание диссертационной работы, а также её основные положения и выводы.

### **Заключение**

По объему, актуальности темы, научно-практическому значению, достоверности и новизне диссертационная работа А.Ф. Цацульникова «Светоизлучающие III-N гетероструктуры с трехмерной локализацией носителей заряда» отвечает требованиям, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени доктора физико-математических наук, установленным Постановлением Правительства РФ «О порядке присуждения ученых степеней» от 24 сентября 2013 года №842, а ее автор Цацульников Андрей Федорович заслуживает присуждения ему ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 01.04.10 – Физика полупроводников.

Официальный оппонент

профессор, доктор физико-математических наук,  
профессор кафедры микро- и нанoeлектроники  
Санкт-Петербургского государственного  
электротехнического университета  
«ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина)

Зубков Василий Иванович

Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ»  
им. В.И. Ульянова (Ленина)  
197376, Россия, Санкт-Петербург, ул. Проф. Попова, дом 5  
Телефон: +7 (812) 346-44-87  
e-mail: [vizubkov@etu.ru](mailto:vizubkov@etu.ru)

Подпись официального оппонента Зубкова Василия Ивановича заверяю:

« \_\_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2019 г.