

ВІДГУК

офіційного опонента

доктора технічних наук, професора

Вербицького Володимира Григоровича

на дисертацію Сльотова Олексія Михайловича

"РОЗРОБЛЕННЯ СВІТЛОВИРОМІНЮВАЧІВ ТА ФОТОДЕТЕКТОРІВ НА
ОСНОВІ ГЕТЕРОШАРІВ II-VI СПОЛУК",

представленої на здобуття наукового ступеня

доктора технічних наук за спеціальністю

05.27.01 – твердотільна електроніка.

1. Актуальність теми

Однією з важливих проблем твердотільної електроніки є створення світловипромінюючих і фоточутливих приладів. За їх участю вирішується низка важливих задач, зокрема використання оптичних методів у сучасній інформатиці. До того ж, вимагає вирішення низка завдань по формуванню різного типу систем, у яких перевага надається передаванню оптичних сигналів, що забезпечує захищеність від різноманітних перешкод, розгалуження і розвантаження традиційних електричних каналів, істотне збільшення швидкодії і робочого діапазону тощо.

Зазначені завдання можливо вирішувати використовуючи широкозонні II-VI сполуки, серед яких важливого значення набувають халькогеніди цинку і кадмію. Їх перевагою є прямо зонність і велика ширина забороненої зони E_g . Такі фактори стають передумовою отримання високої ефективності генерації випромінювання та його детектування сенсорами. Проте недостатньо визначеним залишається вплив високих температур, радіаційного опромінення та інших особливостей нестандартних умов експлуатації приладів на їх параметри та характеристики і забезпечення стабільності та часової їх повторюваності. Вказані вимоги зумовлюють актуальність досліджень можливостей використання II-VI сполук при конструюванні і

виготовленні джерел ефективного випромінювання у крайовій області і фотодетекторів з високою чутливістю. Зазначимо, що для таких речовин характерним є схильність до самокомпенсації, яка часто обмежує інверсію типу електропровідності. Також існує одностороннє відхилення від стехіометрії власних точкових дефектів у нелегованому матеріалі. Тому формування енергетичних бар'єрів постає складним завданням, вирішенню якого часто не сприяє легування широко використовуваними домішками. В зв'язку з цим необхідною умовою приладобудування є пошук легуючих матеріалів і розроблення технологічних методів отримання структурно досконалих речовин. Зазначимо, що класичні технологічні процеси епітаксії та іонної імплантації багато в чому не дозволяють отримувати якісний матеріал і цілеспрямовано змінювати його властивості. Це в свою чергу істотно ускладнює задачу по приладобудуванню на основі II-VI сполук, а також потребує пошуку методів контролю їх властивостей. Серед останніх особливу роль відіграють неруйнівні оптичні методи. Для них важливим також є можливість встановлення впливу сторонніх факторів на властивості активних речовин і приладів на їх основі та встановлення можливостей визначення стабільності і повторюваності властивостей.

З вказаного актуальним постає пошук методів і режимів отримання гетерошарів, розробки легування і встановлення типу домішок, що забезпечують варіацію і повторюваність властивостей і отримання високоефективних процесів генерації випромінювання та його реєстрації, а також виготовлення світловипромінювачів і фотодетекторів з параметрами та характеристиками, які неістотно залежать від температури і є стабільними і повторювальними у часі.

2. Достовірність та обґрунтованість наукових результатів, отриманих в дисертаційній роботі базується на:

– використанні відомих технологічних методів підготовки базових матеріалів, формування умов проведення легування домішками і

температурного відпалу, створення омічних контактів та контролю властивостей;

– залученні сучасних експериментальних методів досліджень оптичних процесів, електрофізичних та фотоелектричних властивостей;

– проведенні досліджень з використанням λ -модуляції, вивченні впливу властивостей у значному температурному (300-550 К) і спектральному (0,34-0,95 мкм) інтервалах, великому діапазоні зміни фотозбудження люмінесценції (10^{15} - 10^{18} фот/с);

– узгодженості результатів досліджень, одержаних незалежними і взаємодоповнюючими методами;

– проведенні аналізу властивостей матеріалів і можливостей використання виготовлених приладів за прецизійною λ -модуляційною спектроскопією і аналітичного розрахунку складових смуг з математичною обробкою даних;

– кореляції результатів експерименту з розробленими чи використовуваними теоретичними моделями.

Сформульовані висновки викладені у логічній послідовності і відповідно до результатів проведених досліджень з їх теоретичним підтвердженням і властивостей отриманих джерел випромінювання та фотосенсорів.

3. Наукові положення, розроблені особисто автором.

Отримані результати і положення, що сформульовані автором у пункті "наукова новизна", є новими і вперше отримані та описані Сльотвим О.М. із співавторами. Проведено обґартування методів контролю властивостей II-VI сполук та різнопланової підготовки технологічного процесу, визначено режими і проведено отримання гетерошарів. Визначено роль ізовалентних домішок і можливість отримання високо ефективних процесів випромінювання і фоточутливості, узагальнені результати досліджень і проведено підготовку публікацій у наукових журналах, на конференціях і авторських свідоцтвах. Визначено особисто параметри, характеристики і

властивості виготовлених світловипромінювачів і фотодетекторів, проведено дослідження і комп'ютерну обробку одержаних даних.

До найважливіших результатів дисертаційної роботи можна віднести наступні:

– розроблено режими вирощування гетерошарів типової та нетипової кристалічної модифікації, які забезпечують стабільність параметрів, характеристик і властивостей ГШ α -ZnSe, α -ZnS, β -CdSe, β -CdS, твердих розчинів заміщення α -ZnSe_xS_{1-x};

– виготовлено високоефективні джерела випромінювання на основі легованих ізовалентною домішкою кристалів і отриманих метод ізовалентного заміщення гетерошарів сульфоселенідів і телуридів цинку і кадмію типової і нетипової модифікацій з інтенсивним випромінювання у короткохвильовому діапазоні $\Delta\lambda = 0,35$ - $0,52$ мкм з високою квантовою ефективністю $\eta = 10$ - 12 %. Перші з них характеризуються високою стабільністю параметрів, їх часовою повторюваністю в області високих температур $\Delta T = 300$ - 550 К і стійкістю до дії радіаційного опромінення електронами з густиною $D \sim 7,5 \cdot 10^{15}$ електрон/см² з енергією $E \sim 2$ МеВ;

– визначено технологічні режими формування світловипромінювачів на основі нетипових гексагональних гетерошарів α -ZnSe з різними спектрами у фіолетовому ($\Delta\lambda = 0,41$ - $0,47$ мкм), синьому ($\Delta\lambda = 0,46$ - $0,49$ мкм) і зеленому ($\Delta\lambda = 0,49$ - $0,55$ мкм) діапазонах з близькими інтенсивностями і високою спектральною чистотою кольору (92,3 %, 97,6 %, 98 % відповідно) у максимумах. Отримане поляризоване випромінювання, що зумовлене анізотропією гексагональної структури. Виготовлено на отриманих ГШ α -ZnSe і α -ZnSe_xS_{1-x} фотодетектори для діапазону $\Delta\lambda = 0,33$ - $0,47$ мкм на р-п-структурах при дифузії ізовалентної домішки Mg;

– отримано високоефективні фотоприймачі зі спектральним діапазоном $\Delta\lambda = 0,31$ - $0,47$ мкм на основі твердих розчинів заміщення при легуванні ізовалентною домішкою Mg і гетеропереходів n-CdTe-p-ZnTe з $\Delta\lambda = 0,576$ - $0,729$ мкм, отриманих ізотермічним відпалом з виявляючою

здатністю $\sim 10^{13} \text{ В}^{-1} \cdot \text{см} \cdot \text{Гц}^{1/2}$ при 300 К і широким діапазоном лінійності фотоструму;

– спосіб і технологічне забезпечення розширення спектральної області випромінювання ГШ $\alpha\text{-ZnSe}$ в УФ діапазон при отриманні наноструктурованої поверхні хімічним травленням у розчині $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}_2$, що водночас призводить до збільшення ефективності випромінювання до $\eta = 15\text{-}20\%$ і широкого спектру з максимумами при $\lambda_{m1} = 0,467 \text{ мкм}$ і $\lambda_{m2} = 0,382 \text{ мкм}$.

4. Повнота опублікування основних результатів дисертації.

Новизна та актуальність роботи підтверджуються 77 друкованими працями з них 27 статей у наукових журналах та збірниках наукових праць, що включені до Переліку наукових фахових видань України; 13 статей у провідних закордонних журналах; 42 тез та матеріалів доповідей на конференціях.

Результати досліджень опубліковані у наступних головних рейтингових виданнях: “Telecommunication and Radio Engineering”, “Materials Today: Proceedings”, “Journal IAPGOS”, “Physics and Chemistry of Solid State”, “Journal of Nano- and Electronic Physics”, “Eastern-European Journal Of Enterprise Technologies”, “Сенсорна електроніка і мікросистемні технології”, “Технология и конструирование в электронной аппаратуре”, “Acta Physica Polonica A.”, “Proceeding of SPIE”, “Semiconductors”, “Applied optics”, Ukr. J. Phys. Opt.”, “Вісник Національного університету "Львівська політехніка"”, “Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics”, “

Дисертаційна робота складається з анотації, вступу, 6 розділів, висновків та списку використаних джерел, що містить 265 бібліографічних найменувань, та одного додатку. Дисертація викладена на 290 сторінках друкованого тексту, містить 90 рисунків і 13 таблиць.

5. Цінність одержаних результатів для науки і практики.

Наукова новизна одержаних результатів полягає в тому, що вперше:

1. Доведено, що ефективні фоточутливі структури і джерела випромінювання можливо отримати легуванням ізовалентними домішками Mg і Ca та рідкоземельними елементами Yb, також відпалом у закритому об'ємі у парах ізовалентних елементів, що обумовлює твердофазне заміщення у базових II-VI сполуках. Отримані гетерошари повторюють кристалічну структуру підкладки, що забезпечує утворення активних складових типової і нетипової модифікацій зі стабільними параметрами і характеристиками.

2. Встановлено, що отримані методом ізовалентного заміщення (ІВЗ) активні шари II-VI сполук типової і нетипової модифікацій надають світловипромінювачам інтенсивної люмінесценції у широкому спектральному діапазоні $\Delta\lambda = 0,35-0,85$ мкм відповідно до крайової області використовуваного матеріалу з квантовою ефективністю $\eta = 10-20$ %. Випромінювання формується двома основними смугами внаслідок міжзонних переходів вільних носіїв заряду і анігіляції зв'язаних екситонів. Висока температурна стабільність (включаючи 550 К) і ефективність домінуючого екситонного випромінювання забезпечується, головним чином, ізовалентними домішками.

3. Показано, що спектром випромінювання отриманих джерел можливо керувати режимами синтезу гетерошарів. Варіацією температури в межах 880-1040 °C вперше отримано зсув спектрального розподілу α -ZnSe від фіолетового з $\lambda_m = 0,446$ мкм до зеленого з $\lambda_m = 0,517$ мкм з високою спектральною чистотою кольору 98% і 92,3% відповідно, що спричиняється перерозподілом рекомбінаційних процесів за участю центрів різної природи обумовлених власними точковим дефектами V_{Zn}' , V_{Se}^* , Zn_i^* . Отримано джерела випромінювання в ультрафіолетовій області з $\lambda_m = 0,37$ мкм з ефективністю $\eta = 5-6$ % на твердих розчинах заміщення α -ZnSe_xS_{1-x}, синтезованих ізотермічним відпалом α -CdSe послідовно в парах Zn і Se при експериментально встановлених $T = 1030-1070$ °C.

4. Отримано джерела поляризованого випромінювання і фотосенсори оптичної поляризації на нетипової модифікації гетерошарах α -ZnSe, в яких

анізотропія гексагональної ґратки визначає чутливість та інтенсивність смуг люмінесценції внаслідок міжзонних переходів носіїв заряду і генераційно-рекомбінаційними процесами за участю центрів, утворених V_{Zn}' , V_{Se}^* , Zn_i^* .

5. Показано, що джерела інтенсивного випромінювання з $\eta = 15\%$ можуть бути отримані на гетерошарах нетипової кубічної модифікації сульфоселенідів кадмію. Їх спектри люмінесценції визначаються властивостями матеріалів, природою підкладки і процесами заміщення. Для β -CdSe на β -CdTe $\lambda_m = 0,712$ мкм і на β -ZnSe – $\lambda_m = 0,62$ мкм, що визначається процесами при ізовалентному заміщенні в аніонній (Se) і катіонній (Cd) підґратках. Джерела на основі β -CdS/ β -ZnS характеризуються випромінюванням у короткохвильовому діапазоні при $\Delta\lambda = 0,42$ - $0,49$ мкм з $\lambda_m = 0,457$ мкм.

6. Встановлено, що високоефективні світло випромінювачі з $\eta = 7$ - 8% на ближню інфрачервону область з при $\Delta\lambda = 0,75$ - $0,82$ мкм і $\lambda_m = 0,805$ мкм можливо виготовити на гетерошарах нетипової гексагональної модифікації α -CdTe на α -CdSe. Стабільність властивостей забезпечується умовами ізовалентного заміщення елементом Te аніонів Se при $T = 600$ - 900 °C, що дозволяє виготовляти також поверхнево-бар'єрні структури Ni- α -CdTe, фотодіоди, що характеризуються фоточутливістю при $\Delta\lambda = 0,420$ - $0,855$ мкм при максимальному значенні на $\hbar\omega = 1,55$ eV, що близьке до значення вперше визначеної величини ширини забороненої зони $E_g = 1,56$ eV α -CdSe.

7. Виявлено, що зміна кубічної модифікації ZnSe на гексагональну α -ZnSe забезпечує високу радіаційну стійкість до опромінення потоком електронів густиною не менше 10^{15} електрон/см² і енергією ~ 2 MeV. Випромінювання джерел після опромінення характеризується двома смугами, домінуюча з яких при $\lambda_m = 0,468$ мкм зумовлена анігіляцією зв'язаних екситонів, а при $\lambda_m = 0,480$ мкм визначається рекомбінацією через донорні центри, утворені однозарядною вакансією селену V_{Se}^* .

8. Отримано фотодіоди на р-n-переходах, отриманих легуванням ізовалентною домішкою, поверхнево-бар'єрних структур на гетерошарах нетипової гексагональної модифікації α -ZnSe, α -ZnSe_xS_{1-x}, α -CdTe, твердих розчинах заміщення Zn_{1-x}Mg_xSe і гетерошарах n-CdTe-p-ZnTe. Визначено спектральні області фоточутливості, широкий діапазон лінійності зміни фотоструму і максимальну величину к.к.д. $\approx 5\%$ при освітленості AM2 при 300К. Показана можливість збільшення фоточутливості на 2 порядки і покращення параметрів внаслідок зменшення поверхневих струмів і рівня шумів при утворенні поверхневої наноструктури, що збільшує к.к.д. $\approx 12\%$ фотосенсорів на основі Cd_{0,8}Mg_{0,2}Te.

9. Встановлено, що формування поверхневих наноструктур дозволяє створювати високоефективні світло випромінювачі на халькогенідах кадмію і цинку.

6. Практична цінність дисертаційної роботи.

1. Розроблено методики і основ технологічні режими легування ізовалентними домішками методами дифузії та хімічної обробки і отримання гетерошарів типової та нетипової модифікацій відпалом у парах ізовалентних елементів у зачиненому об'ємі, що забезпечує можливість виготовлення джерел випромінювання на короткохвильову область $\Delta\lambda = 0,41-0,52$ мкм з високою квантовою ефективністю $\eta = 10-20\%$ зі стабільними властивостями при високих температурах і радіаційною стійкістю параметрів при опроміненні потоком електронів густиною $D \sim 7,5 \cdot 10^{15}$ електрон/см² з енергією $E \sim 2$ МеВ, що є основою для створення приладів твердотільної електроніки нового покоління;

2. Запропоновані технологічні процеси виготовлення джерел випромінювання з нетиповою гексагональною α -ZnSe, α -ZnS, α -ZnSe_xS_{1-x} і кубічною β -CdSe, β -CdS модифікаціями з високою ефективністю у спектральному діапазонах відповідно до ширини забороненої зони матеріалу II-VI гетерошару.

3. Апробовано методи і отримано фоточутливі сенсори на осевої поверхнево бар'єрних структур, р-п-переходів і гетероструктур, фоточутливість яких охоплює широку спектральну область і характеризується лінійністю при зміні освітленості на 5 порядків величини та к.к.д. не менше 5%.

4. Отримано джерела поляризованого випромінювання і фотоприймачі з поверхнево-бар'єрною структурою на анізотропних гетерошарах α -ZnSe нетипової гексагональної модифікації, чутливою до поляризації опромінення з коефіцієнтом $P \approx 33\%$

5. Розроблено технологічні режими і принципи формування наноструктурованих поверхонь, які забезпечують розширення спектральної області випромінювання в ультрафіолетовий діапазон з ефективністю до $\eta = 20\%$ і отримання фоточутливих структур на основі $\text{Cd}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{Te}$ з к.к.д. $\approx 12\%$.

Встановлено технологічні режими і виготовлено світло випромінювачі на зелений, синій, фіолетовий і ультрафіолетовий спектральні області при варіації температур синтезу і складу ізовалентних елементів, що є важливою передумовою розробки нового типу приладів твердотільної електроніки.

Таким чином, робота Сльотова О.М. є завершеним і цілісним дослідженням, у якому матеріал викладений логічно і за чіткою структурою, написана технічно грамотно. Встановлені головні фізичні процеси генерації випромінювання у гетерошарах II-VI сполук легованих ізовалентним методом, визначені передумови отримання на їх основі фото сенсорів, показана важливість ізовалентних домішок для формування інтенсивної крайової люмінесценції, встановлено її основні властивості і визначені вимоги до матеріалів для отримання радіаційної і температурної стійкості гетероструктур, що є важливою основою для виготовлення на їх основі пристроїв з високою квантовою ефективністю. Наукові положення, які сформульовані в роботі, повністю обґрунтовані. Вірогідність і новизна висновків і рекомендацій сприймаються без заперечень. Викладання

результатів теоретичних та експериментальних досліджень, моделювання та фізичних експериментів відповідає вимогам до наукових публікацій. Зміст автореферату повністю відповідає тексту дисертації, а їх основні положення ідентичні.

Основні теоретичні положення роботи, висновки та рекомендації відображені в монографії автора, публікаціях в наукових журналах, доповідях на вітчизняних та міжнародних наукових конференціях.

Оформлення дисертації в цілому відповідає вимогам п.п. 9, 10, 12, 13 «Порядку присудження наукових ступенів», затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 24 липня 2013 р. № 567.

Стиль викладу матеріалів досліджень, наукових положень, висновків і рекомендацій забезпечує доступність їх сприйняття.

6. Зауваження до роботи

Дисертація не позбавлена певних недоліків. Серед них можливо зазначити наступні:

1. Загалом, огляд літератури виконаний на належному рівні. Проте необхідно було б приділити більше уваги особливостям поверхневих явищ і процесів в досліджуваних напівпровідниках

2. Важливим є детальний розгляд режимів технології виготовлення гетерошарів, аналіз реакцій твердофазного заміщення для нетипових II-VI-сполук гексагональної модифікації. Разом з тим, у роботі детально розглядаються результати досліджень властивостей гетерошарів нетипової кубічної модифікації. Проте особливості їх отримання у розділі присвяченому технологічним процесам розглядається за принципом аналогії без аналізу відповідних реакцій.

3. У роботі детально досліджується вплив ізовалентної домішки Mg на властивості кристалів CdTe, а також ZnSe нелегованих і легованих домішками Al та Te при вирощуванні з розплаву. Останні визначають можливості їх використання при виготовленні випромінювачів і фотосенсорів. Показано

важливий вплив Mg на формування ефективного випромінювання, природу його складових, а також на склад власних точкових дефектів. Зміна останнього доводиться через X-променеву дифракцію, за якою встановлюються незначні порушення локальної періодичності розташування атомів ґратки. Разом з тим, не розглядається причина такого процесу, а саме, локальна деформація тетраедричної комірки.

4. Показана можливість отримання фоточутливих сенсорів при легуванні ізовалентними домішками гетерошарів і твердих розчинів заміщення. Наводяться для отриманих p-n-структур вольт-амперні характеристики (ВАХ), аналізуються вплив освітленості на фотострум, а також спектральні області чутливості і можливості опанування короткохвильового діапазону. Разом з тим, за отриманими ВАХ p-n-переходу на $Zn_{0,88}Mg_{0,12}Se:Mg$ було б доцільним вказати отримані величини струму короткого замикання і напругу холостого ходу. Це було б підставою для подальшого розгляду можливості їх використання у сенсорах з діодним чи вентильним режимами роботи.

5. Досліджено вплив температури у діапазоні $T=300-480$ К гетерошарів кубічного $\beta-ZnSe$ (п.5.2). Проводиться аналіз можливих механізмів рекомбінації, що визначають високу квантову ефективність випромінювання і розглядаються умови формування стійкості характеристик до впливу високих температур. Зазначається, що при 480К люмінесценція кристалів $\beta-ZnSe$ зазнає повного гасіння. Відповідно було б доречним представлення на рис.5.3 відповідних порівняльних температурних характеристик кристалів.


6. При обговоренні механізмів випромінювальної рекомбінації показана важлива роль легування кристалів $\beta-ZnSe$ ізовалентною домішкою Mg. Доведена важлива роль анігіляції зв'язаних на Mg екситонів і вказується, що при збільшенні рівня збудження зростає екситон-фононна взаємодія. На досліді спостерігається формування системи еквідистантних фононних перегинів, відстань між якими відповідає енергії LO-фонону у $\beta-ZnSe$. Проте зазначена диференціальна крива не наведена.

7. У дисертаційній роботі є також орфографічні та стилістичні огріхи. Наприклад, на стор. 107 вказано "економічний" замість "економний". Використовуються несистемні одиниці вимірювань, зокрема, на рис.2.3 температура вказана в градусах Кельвіна, а надалі у тексті температура наведена в градусах шкали Цельсія.

7. Висновки

Вважаю, що за актуальністю теми, ступеню обґрунтованості і достовірності результатів, наукової новизни і практичному значенню дисертаційна робота Сльотова Олексія Михайловича «Розроблення світловиромінювачів та фотодетекторів на основі гетерошарів II-VI сполук» є завершеною самостійною науковою працею, яка відповідає вимогам п.п. 9, 10, 12, 13 «Порядку присудження наукових ступенів», затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 24 липня 2013 р. № 567 (із змінами, внесеними згідно з Постановою КМ № 656 від 19.08.2015, № 1159 від 30.12.2015), а її автор Сльотів Олексій Михайлович заслуговує присудження наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю – 05.27.01 – твердотільна електроніка.

Офіційний опонент доктор техн. наук, професор
професор кафедри мікроелектроніки
Національного технічного університету України
"Київський політехнічний інститут
імені Ігоря Сікорського"



Вербицький В. Г.



д.ст. декана

Оксана Гармаш