О Т З Ы В

официального оппонента

на диссертацию Котова Геннадия Ивановича

«Электронные и фотоэлектрические явления в гетероструктурах типа $A^{III}{}_2B^{VI}{}_3/A^{III}B^{V}$ с барьером Шоттки», представленную на соискание ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 01.04.10 - физика полупроводников

Актуальность темы диссертации

Исследования гетеросистем на основе полупроводников двух классов $A^{III}{}_2B^{VI}{}_3$ и $A^{III}B^{V}$, а именно - гетеропереходов, твёрдых растворов и наноструктур, реализованных твердофазными методами, имеют определённую историю, но продолжают оставаться важным направлением современной физики полупроводников, физики поверхности и тонких плёнок. С позиций фундаментальной физики важно изучение неоднородных тонкоплёночных гетероструктур, их реконструкций при формировании поверхностных фаз, энергетического спектра электронных состояний в запрещённой зоне вблизи поверхности полупроводника, электрических и фотоэлектрических свойств гетероструктур с барьером Шоттки. Решение этих задач составило основное содержание диссертации и позволило создать целостную картину явлений в выбранном классе гетероструктур. Не менее важным является то, что были также разработаны методики определения толщины слоёв поверхностных фаз $A^{III}{}_2B^{VI}{}_3$ при комбинированном использовании методов эллипсометрии, рентгеноспектрального микроанализа и атомно-силовой микроскопии. Практическая потребность в новых технических решениях и технологиях для создания приборов поддерживает дополнительный интерес к исследованиям гетероструктур $A^{III}{}_2B^{VI}{}_3/A^{III}B^{V}$. Примером является обсуждаемая в диссертации возможность создания эффективных многопереходных солнечных элементов на основе гетероструктуры $GaAs/Ga_2Se_3/Si(111)$. Все эти обстоятельства свидетельствуют о том, что изучение закономерностей управления электрическими и фотоэлектрическими явлениями в гетероструктурах типа $A^{III}{}_2B^{VI}{}_3/A^{III}B^{V}$, предпринятое в диссертационной работе, является актуальным.

Работы по тематике диссертации признаны перспективными и получили финансовую поддержку Российского фонда фундаментальных исследований (1 грант 2003 г.) и Федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным на-

правлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007 – 2013 годы» (3 государственных контракта 2011-2013 г.).

Степень обоснованности научных положений и выводов, сформулированных в диссертации

Обширный экспериментальный материал, представленный в диссертации, получен с использованием современного оборудования и проверенных временем высокоточных методик. Использовались аналитические методы оже-электронной спектроскопии, рентгеноспектрального микроанализа, эллипсометрии, атомно-силовой и электронной микроскопии. В электрофизических и фотоэлектрических исследованиях применялись методы вольт-амперных и вольт-фарадных характеристик, нестационарной спектроскопии глубоких уровней, фотопроводимости и фотолюминесценции. Результаты диссертации подтверждены различными методами, согласованы, не противоречат литературным данным. Достоверность результатов не вызывает сомнений. Материалы диссертационной работы докладывались и обсуждались на российских и международных конференциях. Основные результаты опубликованы в 27 статьях в журналах из перечня ВАК.

Основные положения, выносимые на защиту, чётко сформулированы, обоснованы и соответствуют современным представлениям о свойствах тонкоплёночных гетерофазных систем.

Научная новизна и теоретическая значимость диссертационной работы

Основные научные результаты диссертационной работы являются новыми. Изучались новые объекты; были выбраны оригинальные направления исследований, продиктованные логикой комплексного решения поставленных задач; были применены новые методики анализа экспериментальных данных.

В результате проведённых научных исследований удалось обнаружить и объяснить ряд новых физических явлений.

Установлены закономерности уменьшения плотности поверхностных электронных состояний (ПЭС) в гетероструктурах халькогенид галлия - арсенид галлия. Сближение параметров решёток обеспечивает минимальную плотность ПЭС на границе раздела, что приводит к уменьшению скорости поверхностной рекомбинации и улучшению фотоэлектрических характеристик. Это продемонстрировано, в частности, для гетероструктур с барьером Шоттки Au/Ga_2Se_3/GaAs по сравнению со структурой Au/GaAs.

Установлены закономерности управления плотностью ПЭС в гетероструктурах $A^{III}{}_2B^{VI}{}_3/A^{III}B^{V}$, связанные с технологическими условиями формирования поверхностной фазы.

Показано, что высота барьера Шоттки и плотность ПЭС в гетероструктурах $A^{III}{}_2B^{VI}{}_3/A^{III}B^{V}$ зависит от степени упорядочения стехиометрических вакансий поверхностной фазы.

Обнаружена кубическая фаза селенида индия $In_2Se_3(100)(1\times1)$ с параметром решётки 0,564 нм на поверхности InAs(100).

Изучены изменения симметрии упорядочения стехиометрических вакансий катионов и предложена вакансионная модель атомной структуры поверхностных фаз $A^{III}{}_3B^{VI}{}_4$ и тонких слоёв $A^{III}{}_2B^{VI}{}_3$.

Практическая значимость диссертационной работы

Проведённое масштабное исследование монокристаллических поверхностных фаз $A_2^{III}B_3^{V}$, сформированных на полупроводниках $A^{III}B^{V}$, указывает путь снижения плотности ПЭС и открепления уровня Ферми в гетероструктурах с барьером Шоттки. Очевидным практическим результатом является улучшение электрических и фотоэлектрических свойств таких гетероструктур. В пятой главе диссертации обсуждается конструкция модельного эффективного многопереходного солнечного элемента на основе гетероструктуры $A^{III}B^{V}$- $A^{III}{}_2B^{VI}{}_3$-Si(111). Предварительные эксперименты указывают на перспективность и практическую реализуемость некоторых из предложенных решений.

Установленные механизмы образования поверхностных фаз и слоев типа $A^{III}{}_2B^{VI}{}_3$ на GaAs позволили получить два практически важных результата, защищённых патентами РФ. Это способы получения атомно-гладкой подложки GaAs и консервации поверхности подложки GaAs в состоянии готовности к эпитаксии.

Представляется возможным, что идеи, изложенные в диссертации, могут привести к другим практически важным рекомендациям в технологии и физике полупроводниковых приборов на основе соединений $A^{III}B^{V}$.

Критические замечания по диссертационной работе

1. Гетероструктуры $A^{III}{}_2B^{VI}{}_3/A^{III}B^{V}$, полученные методом гетеровалентного замещения, изучаются многими группами уже несколько десятилетий. Существенный вклад в этой области принадлежит представителям старшего поколения и коллегам диссертанта в Воронежском государственном университете инженерных технологий. Ссылки на некоторые их работы присутствуют в главах диссертации. К сожалению, во вводных

разделах диссертации нет целостного обзора этих работ. На мой взгляд, такой обзор позволил бы более отчётливо проследить преемственность научных исследований и сделанное диссертантом продвижение.

Подобное замечание об отсутствии введения в проблематику диссертации можно сделать в отношении текста автореферата. Приведены весьма общие вводные слова, совсем нет цитирований и литературных ссылок. Если не знакомиться с текстами статей автора, то можно думать, что он одинок в предпринятых изысканиях.

2. Хорошо известными технологиями формирования тонкоплёночных полупроводниковых гетероструктур являются методы молекулярно-лучевой эпитаксии и газофазной эпитаксии из металлоорганических соединений. Гетероструктуры в диссертационной работе получены в вакуумной технологической установке ВУП-4 с использованием особых методик синтеза в квазизамкнутом объёме (КЗО), которые не так широко распространены. В этой технологии важную роль играют: конструкция, температурные градиенты стенок КЗО, упоминаемый диссертантом эффект «паровой пробки» и другие обстоятельства. В тексте диссертации этим вопросам уделено мало места.

По этой причине возникают вопросы по реализации процесса синтеза. Как обеспечиваются малые времена нагрева и охлаждения подложек? При характерном времени обработки в парах (5 минут при заданной температуре) переходные процессы должны быть, видимо, быстрыми. Как это осуществляется в вакууме? Какие методики мониторинга параметров процесса используются?

Следствием недостаточности информации по установке и технологии являются вопросы о воспроизводимости процессов, уровне вносимых в поверхностную фазу загрязнений и дефектов, степени поперечной неоднородности слоёв и резкости гетерограницы $A^{III}{}_2B^{VI}{}_3/A^{III}B^{V}$. Прояснить эти вопросы могли бы исследования структур методами рентгеновской дифракции, масс-спектроскопии вторичных ионов и просвечивающей электронной микроскопии, не представленные в диссертации.

3. Анализ вольт-амперных характеристик (ВАХ) структур Au/In_2Se_3-InAs(100) и Al/In_2Se_3-InAs(100), проведённый в п.4.3 диссертации, вызывает вопросы. На рисунке 4.3.5 представлены ВАХ структур при прямом направлении смещения. При нулевом напряжении ток имеет конечную величину, что не согласуется с исходными экспериментальными данными (кривые на рисунках 4.3.3 и 4.3.4). Кроме этого, на этих рисунках зависимость тока от напряжения далека от экспоненциальной и близка к степенной.

По этой причине допустимость применения эмиссионных методик анализа, пригодных для квазиэкспоненциальных зависимостей тока от напряжения, вызывает сомнение.

4. Диссертация не свободна от разнообразных небрежностей и ошибок. Особенно часто некачественный текст встречается в пятой главе диссертации. Примеры: с.211 «Реальная спектральная чувствительность материалов от длины волны имеет сложный характер, а по краям имеет красную границу. Со стороны длинных волн спектр ограничен зависимостью квантового выхода η(λ) от длины волны, а в области коротких длин волн - зависимостью коэффициента межзонного поглощения α(λ) от длины волны.»; с.226 «Основной проблемой здесь является несоответствие между длиной волны проникающего в фотопреобразователь фотона и шириной запрещённой зоны полупроводника.»; с.229 «Падающую мощность солнечного излучения будем считать величиной постоянной и независящей от нас…»; с.230 «С точки зрения ширины запрещённой зоны…» и др.

Заключение

В целом, указанные недостатки и замечания не влияют на общий высокий уровень работы, достоверность и значимость полученных результатов и выводов. Диссертация Г.И. Котова выполнена им самостоятельно и является завершённой научно-квалификационой работой, в которой на основании проведённых исследований установлены закономерности управления электронными и фотоэлектрическими явлениями в гетероструктурах $A^{III}{}_2B^{VI}{}_3/A^{III}B^{V}$. Совокупность полученных в работе новых результатов можно квалифицировать как важное научное достижение в области физики полупроводниковых гетероструктур.

Диссертация обладает внутренним единством. Содержание диссертационной работы, состоящей из введения, пяти глав, раздела с основными результатами и выводами, полностью соответствует задачам и цели научного исследования. В диссертации не содержатся источники заимствования без ссылки на них.

Основные положения, выносимые на защиту, и основные результаты работы достаточно полно отражены в 27 работах, опубликованных в изданиях из перечня ВАК. Практические решения защищены 2 патентами РФ. Результаты прошли апробацию на многих российских и международных конференциях.

Автореферат соответствует основному содержанию диссертации.

Считаю, что диссертация Котова Геннадия Ивановича «Электронные и фотоэлектрические явления в гетероструктурах типа $A^{III}{}_2B^{VI}{}_3/A^{III}B^{V}$ с барьером Шоттки» полно-

стью соответствует требованиям «Положения о присуждении учёных степеней», а её автор заслуживает присуждения ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 01.04.10 - физика полупроводников.

Дата: 1 июня 2015 г.

Официальный оппонент:
заведующий отделом технологии наноструктур и приборов
ФГБУН «Институт физики микроструктур
Российской академии наук»,
д.ф.-м.н., профессор

Шашкин
Владимир Иванович
sha@ipm.sci-nnov.ru
(831) 417-94-55

Адрес: 603087, Нижегородская обл., Кстовский район, д. Афонино, ул. Академическая, д. 7 ИФМ РАН

Подпись В.И. Шашкина удостоверяю
Ученый секретарь ИФМ РАН
к.ф.-м.н. Д.А. Рыжов