

Отзыв

официального оппонента на диссертационную работу Турищева Сергея Юрьевича "Электронно-энергетическое строение наноразмерных структур на основе кремния и его соединений", представленную на соискание ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 01.04.10 - "физика полупроводников".

Кремний и наноразмерные структуры на его основе являются в настоящее время одними из наиболее перспективных и исследуемых материалов современной физики полупроводников. Кремний, будучи основным материалом для микроэлектроники, с развитием технологий создания наноразмерных структур испытал второе рождение, связанное с переходом кnanoэлектронике. Более того, формирование кремниевых наноструктур делает возможным применение данных систем в оптоэлектронике в следствие реализации их светоизлучающих свойств в видимом диапазоне электромагнитного излучения. Однако, широкое и эффективное использование наноструктур на основе кремния связано с решением двух важных задач. Во-первых, это разработка технологии создания наноструктур на основе кремния с воспроизводимыми, оптимальными свойствами и во-вторых, выяснение природы уникальных свойств полупроводниковых наноструктур на основе кремния. Решение второй задачи связано с детальным изучением распределения по энергии состояний электронной подсистемы наноструктуры. Все это определяет актуальность цели, поставленной в диссертации Турищева С.Ю. и заключающейся в установлении закономерностей формирования электронно-энергетического спектра наноструктурированных кремниевых систем и определении влияния электронно-энергетического строения этих объектов на проявляемые ими свойства. Для решения поставленных в диссертационной работе задач автором была проделана большая экспериментальная работа. В работе обоснован набор изучаемых объектов, представляющих большой научный и практический интерес, а также выбор использованных для их исследования экспериментальных методов и методик.

Работа состоит из введения, пяти глав, отражающих использованную экспериментальную методику, исследованные структуры, полученные результаты, и выводов. Первая глава содержит обзор имеющейся литературы, посвященной полупроводниковым наноразмерным системам на основе кремния, исследованным в диссертационной работе. При этом основное внимание уделено технологии их

получения и имеющимся результатам исследований распределения по энергии электронных состояний в них. В этой же главе рассмотрены основы методов исследования плотности электронных состояний: ультрамягкой рентгеновской спектроскопии и спектроскопии ближней тонкой структуры края рентгеновского поглощения.

Вторая глава содержит детальную методическую информацию об экспериментальных методах и установках, использованных в диссертационной работе. Для получения экспериментальных результатов автором было использовано современное аналитическое оборудование, в том числе оборудование международных центров синхротронного излучения США и Германии. Основными методами исследований автором выбраны рентгеноспектральные методики: ультрамягкая рентгеновская эмиссионная спектроскопия и спектроскопия квантового выхода с использованием синхротронного излучения. Преимущества данных методов в применении к изучаемым в диссертационной работе объектам состоит в возможности с их помощью получить информацию о локальной парциальной плотности электронных состояний в поверхностных и приповерхностных слоях исследуемого образца на глубине от единиц до десятков нанометров. Помимо этого данные методики являются неразрушающими методами получения информации о структуре исследуемых объектов. В этой же главе автор приводит информацию о режимах и способах формирования наноразмерных кремниевых структур, исследованных в работе. К этим структурам относятся: пористый кремний, обладающий видимой фотолюминесценцией при комнатной температуре; светоизлучающие структуры, содержащие кластеры и нанокристаллы кремния, сформированные с использованием различных методик, а также кремниевые нанокластеры в свободном состоянии (нанопорошки); структуры, содержащие наноразмерные неоднородности в виде слоев твердых растворов кремний-германий, слоев растянутого кремния. В целом, целесообразно отметить широкий круг изученных в диссертационной работе объектов, информация по каждому из которых представляет большой научный и практический интерес.

Основные результаты, полученные автором, представлены в третьей, четвертой и пятой главах диссертационной работы. Большое внимание в работе уделено изучению формирования и процессов естественного «старения» одного из наиболее популярных в последние годы материала – пористого кремния. С использованием рентгеноспектральных методик в работе показано проявление квантово-размерного эффекта в виде сдвига положения дна зоны проводимости в сторону больших энергий, что приводит к увеличению ширины запрещенной зоны

в пористом кремнии при увеличении пористости. Получена динамика окисления при эволюции фазового состава в процессе естественного «старения» пористого кремния и показано, что длительность процесса «старения» обусловлена образованием на поверхности столбов нанослоя аморфного кремния уже на стадии формирования пористого кремния. На основе анализа всего объема полученных экспериментальных данных в работе представлена модель, объясняющая фотолюминесцентные свойства пористого кремния.

В работе показана эффективность применения синхротронного метода спектроскопии квантового выхода при изучении структур, содержащих кластеры и нанокристаллы кремния и проявляющих видимую фотолюминесценцию. Продемонстрирована эффективность применения циклического набора общей дозы имплантации для формирования нанокристаллов кремния в матрице SiO_2 . Показано также, что формирование нанокристаллов кремния при высокотемпературном отжиге пленки SiO_x на кремниевой подложке приводит к расслоению этой пленки на области, не содержащие и содержащие нанокристаллы кремния в матрице SiO_2 с преимущественной ориентацией последних параллельно плоскости подложки. Результаты, полученные в работе, указывают на образование кластеров кремния в поверхностных нанослоях многослойных нанопериодических структур $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_x$. Методом ультрамягкой рентгеновской спектроскопии исследован и определен фазовый состав нанопорошков кремния, полученных распылением кремниевой мишени мощным электронным пучком (1.4 МэВ, 10 А) и демонстрирующих видимую фотолюминесценцию. Показано, что основная часть частиц содержит нанокристаллы кремния, покрытые слоем оксида.

Особый интерес представляют полученные в работе аномальные эффекты взаимодействия ряда изученных структур с синхротронным излучением. Автором обнаружено аномальное обращение интенсивности в спектрах квантового выхода при взаимодействия системы нанокристаллов кремния с электромагнитным излучением нанометровых длин волн. Также обнаружено, что при формировании многослойных нанопериодических структур с периодом, соответствующим диапазону длин волн рентгеновского излучения, спектральное распределение квантового выхода рентгеновского фотоэффекта может быть сильно искажено в результате Брегговского отражения и в спектрах квантового выхода наблюдается инверсия интенсивности. Данный результат имеет важное значение в случае применения синхротронных методов для анализаnanoструктур.

Для наноструктур на основе твердых растворов $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ в работе показана и обсуждается перестройка энергетического спектра зоны проводимости. Важно отметить, что автором показаны существенные изменения не только в нанослое самого твердого раствора, но и в покрывающем этот нанослой оксиде кремния. Для гетероструктуры «тонкий кремний на изоляторе» (КНИ) в работе показано, что формирование нанослоев растянутого кремния может приводить к уменьшению энергетического расстояния между максимумами плотности s-состояний кремния в валентной зоне. Это, по мнению автора, является результатом продольного растяжения и уменьшения параметра элементарной ячейки кремния в нормальном направлении к напряженному слою. Показано образование хвостов плотности состояний в валентной зоне и зоне проводимости. Для структуры КНИ также получены особенности (аномалии) при её взаимодействии с синхротронным излучением. При малых углах скольжения показано образование стоячих волн электромагнитного излучения в растянутом нанослое кремния с возникновением предкраевой интерференции в широком для ультрамягкого рентгена диапазоне энергий фотонов. Таким образом, в работе не только продемонстрированы широкие перспективы использования синхротронного излучения мягкого рентгеновского диапазона для получения информации о строении и структуре систем, содержащих наноразмерные неоднородности, но и показаны особенности взаимодействия изученных структур с этим излучением.

Широкий круг исследованных объектов, а также использование различных методик, таких как электронная микроскопия, дифракция электронов, фотолюминесценция, фотоэлектронная спектроскопия, которые автор использовал помимо основных рентгеноспектральных методов, позволяет говорить о комплексности проведенных в диссертационной работе исследований и свидетельствует о достоверности полученных экспериментальных результатов. Таким образом, научные положения и выводы, сформулированные автором в работе, представляются обоснованными и достоверными.

Установленные в диссертации закономерности формирования электронного спектра наноструктур на основе кремния имеют большое практическое значение для реализации технологических подходов к созданию в рамках кремниевых технологий светоизлучающих систем.

Представляется целесообразным сделать следующие замечания по диссертационной работе:

1. В главах 3 и 4 приводятся данные по фазовому анализу с помощью моделирования спектров рентгеновской эмиссии поверхностных слоев пористого кремния и систем с нанокристаллами кремния. Однако автор не приводит данных по оценке ошибки в определении фазового состава. При этом желательно было бы обсудить условия допустимости использования рентгеновских эмиссионных спектров отдельных фаз при моделировании спектров многофазныхnanoструктур, в которых, по-видимому, возможно их взаимовлияние на энергетическое распределение электронных состояний.

2. Рассматривая механизмы «старения» пористого кремния и изменение его фотолюминесцентных свойств со временем автор фактически анализирует только возможный механизм коротковолнового смещения ФЛ через окисление аморфного покрывающего слоя. В тоже время часто наблюдаемый длинноволновый сдвиг ФЛ в диссертации не рассматривается.

3. В четвертой главе обсуждаются результаты формирования массивов нанокристаллов кремния, погруженных в диэлектрическую матрицу как при помощи метода ионной имплантации, так и термическим разложением пленок субоксида кремния, с целью создания систем обладающих видимой фотолюминесценцией. Но автором не проводится сравнительная оценка эффективности использования этих технологических подходов, не ясно какой из использованных методов лучше.

4. В разделе 5.1, посвященном результатам исследований квантовых точек на основе твердых растворов кремний-германий, имеется несоответствие между подписью рисунка 127 («...вариацией по толщине...») и представленных на нем данных (судя по их обозначениям на рисунке). В этом же разделе указанное значение сдвига максимума в положении Δ (0.2эВ) не соответствует изменению значений Δ , представленных в таблице 20, для которых также было бы желательно указать ошибку измерений.

Однако, сделанные замечания не снижают актуальности, научной и практической ценности полученных результатов, не ставят под сомнение положения, выносимые на защиту, и выводы, сформулированные в диссертации, большая часть из которых получена впервые, что говорит об их новизне.

Все представленные в работе результаты опубликованы в тридцати статьях в рецензируемых научных журналах, в том числе зарубежных, индексируемых системами цитирования Web of Science, Scopus, РИНЦ. Автореферат полностью отражает содержание диссертационной работы.

Таким образом, по объему проделанной работы, представленной в диссертации, ее актуальности и новизне, по значимости полученных результатов диссертация Турищева Сергея Юрьевича "Электронно-энергетическое строение наноразмерных структур на основе кремния и его соединений" соответствует требованиям п. 9-14 "Положения о присуждении ученых степеней", предъявляемых к докторским диссертациям, а ее автор заслуживает присуждения ему ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 01.04.10 – физика полупроводников.

Главный научный сотрудник
кафедры полупроводников
физического факультета
Московского государственного
университета им. М.В. Ломоносова,
доктор физико-математических наук,
профессор

10.06.2014

А.Г. Казанский

Адрес: 119991, Москва, Ленинские горы, МГУ им. М.В. Ломоносова, дом. 1, строение 2, физический факультет, кафедра полупроводников.

Телефон: +7 (495) 939 41 18

e-mail: kazanski@phys.msu.ru

Подпись А.Г. Казанского удостоверяю.

Декан физического факультета
МГУ им. М.В. Ломоносова
профессор



Н.Н. Сысоев