

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию 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».

Наноразмерные эффекты, вызванные спецификой структурной организации (или самоорганизации) кристаллических (аморфных) нанокластеров особенно ярко проявляются в полупроводниковых материалах из-за высокой чувствительности их электронной структуры к любым проявлениям возмущения в расположении атомов как чистых полупроводников, так и их химических соединений. Изменения атомной и электронной структуры нанокластеров носит самосогласованный характер, поэтому анализ электронно-энергетического спектра и атомной структуры кластеров имеют одинаковую ценность для раскрытия физики процессов, лежащих в основе специфических свойств наноразмерных объектов. Это особенно важно, если разработка новых наноразмерных структур приводит к появлению новых и важных в прикладном аспекте свойств, таких как фотолюминесценция в видимой области спектра. Создание таких материалов с заданными параметрами оптических свойств и высокой стабильностью структуры – одна из актуальных задач нанотехнологий. В этой связи диссертация Турищева Сергея Юрьевича, посвященная проблемам синтеза наноразмерных систем на основе кремния; изучению их электронных спектров, структуры ближнего атомного упорядочения и их взаимосвязи; фотолюминесценции и ее спектральных характеристик, актуальна и своевременна.

Известно, что возможности прямых инструментальных методов изучения структурной организации нанокластерных систем весьма ограничены, поэтому перед автором стояла непростая задача идентификации (восстановления) этих структур по результатам анализа вклада отдельных

фаз в ее электронно-энергетический спектр. Такой подход наряду с другими экспериментальными методами позволил автору проследить за эволюционными процессами, происходящими в системах.

В работе анализируется поведение электронных спектров методами ультрамягкой рентгеновской спектроскопии в системах, полученных разными технологическими подходами. Наиболее всесторонние исследования проведены на нанопористом кремнии. Изучено поведение фотолюминесценции в условиях естественного старения на воздухе этой системы. Анализ поведения спектров валентной зоны и зоны проводимости в процессе естественного старения позволил установить структурные изменения, которые лежат в основе деградации фотолюминесцентных свойств этой системы. По результатам исследований предложена непротиворечивая модель фотолюминесценции и ее эволюции в процессе старения нанопористого кремния.

Для создания массива нанокластеров Si с целью повышения светоотдачи таких структур автор применил методы, основанные на самоорганизации нанокластерных структур неравновесных систем путем имплантации ионов кремния в аморфную пленку SiO_2/Si с последующим отжигом, а также отжигом напыленной на монокристалл Si пленки субоксида кремния. Путем анализа электронных спектров с привлечением методов ПЭМ, электронографии, дифрактометрии прослежена эволюция фазового состава, визуализированы нанокластеры, установлена глубина их залегания в пленке. Обнаружено аномальное поведение спектра квантового выхода в области элементарного кремния, предложена модель для объяснения необычного поведения спектра, основанная на интерференции волн в нанокластерной структуре.

Аномалия в поведении квантового выхода в той же области спектра обнаружена автором и в многослойных нанопериодических структурах $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_x$. Объяснение также дается на основе явления дифракции волн, распространяющихся в периодической структуре.

Проведены исследования методами ПЭМ, УМРЭС, комбинационного рассеяния нанопорошков кремния, полученных распылением мощным электронным пучком в атмосфере аргона или азота. Показано, что наночастицы, образующие конгломерат, имеют слоистую структуру – нанокристаллы кремния покрыты помимо слоя аморфного кремния также толстым слоем двуокиси кремния.

Результаты, посвященные изучению структурно напряженных наносистем, таких как твердые растворы SiGe и "кремний на изоляторе", также вызывают интерес. Результивно важным является экспериментально показанный факт перестройки электронно-энергетического спектра изученных систем, проявляющейся в силу наличия напряжений. Интересен и детально изученный в работе эффект взаимодействия синхротронного излучения ультрамягкой рентгеновской области со слоистой структурой "кремний на изоляторе".

Большая часть результатов работы получена автором впервые. Модельные представления о естественном старении пористого кремния и эволюции его электронного строения, изучение процессов формирования и особенностей электронного строения светоизлучающих структур с кластерами или нанокристаллами кремния, перестройка плотности состояний напряженных структур "кремний на изоляторе", эффекты взаимодействия кремниевых наноразмерных объектов с синхротронным излучением – все это отражает суть научной новизны диссертации.

Степень достоверности полученных результатов, которая определяется качеством эталонных электронных спектров, методики обработки полученных в работе оригинальных спектров с помощью эталонов, а также уровнем их физической интерпретации на основе анализа количественного вклада каждой из фаз в структуру спектра, не вызывает сомнений. Сами результаты и их интерпретация представлены развернуто, в полном объеме.

Замечания.

1. В основу анализа электронных спектров валентной зоны и зоны проводимости кремния, полученных в работе наноразмерных систем методами УМРЭС и КВ, была положена методика сопоставления их с эталонными

спектрами кристаллического и аморфного кремния, аморфного субоксида кремния $\text{SiO}_{1.3}$ и аморфного диоксида кремния. Доли этих фаз в системе интерпретируются как самостоятельные однородные структурные образования, контактирующие по границам раздела. Однако в последнее время в работах Анжела, Ожована аморфные системы с ковалентными связями рассматриваются в рамках моделей "дефектов сети связей". В рамках этой модели, например, в аморфном SiO_2 ниже температуры стеклования формируется из правильных тетраэдров переколяционный кластер, окруженный дефектными молекулами SiO . Следовательно, в аморфном Si путем анализа электронных спектров должны обнаружиться следы кристаллического Si , а в аморфном субоксиде – следы диоксида кремния. Автору следовало бы провести анализ спектров электронной плотности с учетом изложенных представлений о субструктуре аморфного кремния и оксида кремния.

2. В работе на основе анализа электронных спектров, рентгеновской дифрактометрии, электронографии и электронной микроскопии отожженных пленок субоксида SiO сделан вывод о том, что в пленке формируются нанокластеры, имеющие “преимущественную ориентацию, параллельную плоскости подложки”. Обоснование же этого вывода в работе звучит не столь убедительно. Нет доказательства того, что единственный пик на дифрактограмме от пленки, расположенной на монокристаллической подложке кремния, сформирован именно нанокластерами кремния, а не самой подложкой. Подложка имела ориентацию (100) (автореферат, стр. 19), параллельная ей плоскость нанокластеров, как утверждает автор - (111) (диссертация, стр.187). Но отражение (111) можно получить и от подложки $\text{Si}(100)$ при соответствующей ориентации падающего луча на плоскость пленки. Подложка монокристаллическая и этим, по-видимому, объясняется наличие одного максимума. К тому же, совершенно неясно “ориентирующее действие упругих напряжений, направленных параллельно поверхности” (см. диссертация, стр.187). И вновь неясно, что это за напряжения, откуда они появились и, главное, каким образом они могли повлиять на ориентацию кристаллических зародышей?

3. Автор в работе использует метод просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Однако большой потенциал данного метода не реализован в полной мере. ПЭМ применена только для нанопорошка кремния и массива нанокристаллов кремния в матрице SiO_2 . Целесообразным было бы применение этого метода для изучения особенностей атомного строения пористого кремния, многослойных нанопериодических структур $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_x$, и других объектов рассматриваемых в диссертации. Это позволило бы углубить и расширить сведения, полученные другими методами.

4. Диссертация в целом неплохо оформлена, но имеются грамматические ошибки, опечатки и неточности, некоторые рисунки оформлены небрежно.

Однако, эти замечания не влияют на благоприятное в целом впечатление от диссертации, не ставят под сомнение новизну и значимость положений, выносимых на защиту и сделанных выводов. Автореферат правильно и достаточно полно отражает содержание диссертации.

В заключение следует отметить, что в представленной диссертации собран большой по объему и насыщенный физическими модельными представлениями экспериментальный материал, раскрывающий не только специфические особенности электронно-энергетических спектров наноразмерных структур на основе кремния, полученных разными технологическими методами, эволюции этих спектров в условиях выдержки или отжига, но и позволивший, с привлечением других инструментальных методик, интерпретировать полученные результаты в рамках модельных структурно - фазовых представлений.

Диссертация Турищева С.Ю. имеет практическую ценность, которая состоит в установлении закономерностей формирования электронного спектра различных по своей морфологии наноструктур на основе кремния, взаимосвязи с излучающими и иными свойствами, что может быть использовано для создания современных приборов и устройств в рамках кремниевых технологий. Результаты представляют безусловную ценность и с точки зрения практического применения рентгеновского и синхротронного излучения для

анализа различного рода наноструктур. Работа прошла хорошую апробацию, о чем можно судить по количеству и уровню публикаций в рецензируемых журналах перечня ВАК, большому количеству докладов на конференциях, полученным грантам.

Таким образом, представляемую работу следует рассматривать как крупное научное достижение в области анализа электронно-энергетических спектров и атомной структурной организации наноразмерных кристаллических и аморфных образований на основе кремния.

Диссертация Турищева Сергея Юрьевича «Электронно-энергетическое строение наноразмерных структур на основе кремния и его соединений», по объему выполненных исследований, установленным закономерностям, достоверности полученных результатов и их новизне соответствует требованиям ВАК РФ, предъявляемым к докторским диссертациям, а ее автор заслуживает присуждения ему ученой степени доктора физико-математических наук по специальности «физика полупроводников» (01.04.10).

Доктор физико-математических наук, зав. кафедрой
материаловедения и физики металлов ВГТУ,
профессор

А.Т. Косилов

УЧЕНЫЙ СЕКРЕТАРЬ
СОВЕТА ВГТУ

А. В. МАНДРЫКИН



Адрес: 394026, Воронеж, Московский проспект 14, Воронежский государственный технический университет, каф. материаловедения и физики металлов.

Телефон: +7 (473) 246 6647

e-mail: kosilovat@mail.ru