

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ

«Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского» (ННГУ)

пр. Гагарина, 23, г. Нижний Новгород ГСП-20, 603950

Тел. (831) 462-30-90 Факс (831) 462-30-85 e-mail: unn@unn.ru ОКПО 02068143 ОГРН 1025203733510

ИНН/КПП 5262004442/526201001

06,06.2014 № 882/01-16 на № от______

УТВЕРЖДАЮ

овани проректор ННГУ
по научной работе, профессор
С.Н. ГУРБАТОВ

июня 2014 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации на диссертационную работу ТУРИЩЕВА СЕРГЕЯ ЮРЬЕВИЧА

«ЭЛЕКТРОННО-ЭНЕРГЕТИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ СТРУКТУР НА ОСНОВЕ КРЕМНИЯ И ЕГО СОЕДИНЕНИЙ»,

представленной на соискание ученой степени доктора физикоматематических наук по специальности 01.04.10 – физика полупроводников

Актуальность для науки и практики

Актуальность темы диссертационной работы определяется недостаточной разработкой вопросов фундаментального изучения электронного энергетического спектра наноструктурированного кремния и его соединений.

С научной точки зрения наноразмерные структуры, в настоящее время, привлекают серьезное внимание из-за их уникальных оптических, электрофизических и химических свойств, определяемых квазиатомной энергетической структурой электронных состояний. Особый интерес вызывает установление закономерностей изменения электронного спектра при переходе от объемных к наноразмерным объектам, созданным с использованием новых высоких технологий (hi-tech). Основное внимание в диссертации уделено исследованию электронного спектра реальных кремниевых наносистем, функционирование которых описывается с использованием законов квантовой

механики и электродинамики, которые, по крайней мере в данных объектах, могут быть проверены и уточнены экспериментально.

Исследования полупроводниковых наносистем на основе кремния и его соединений являются особенно перспективными и важными с практической точки зрения по ряду причин. Во-первых, кремний – основной материал современной хорошо освоенной крупносерийной планарной КМОПтехнологии интегральных схем электроники. В связи с этим обнаруженная недавно способность кремниевых наносистем интенсивно излучать свет в видимой и ближней ИК-области при комнатной температуре должна привести к совмещению на одном кремниевом чипе элементов обработки и оптической и электрической информации, то есть перейти к кремниевой интегральной оптоэлектронике. Это открывает новые возможности в технологии и физике излучающих, фотоприемных приборов и солнечных элементов нового поколения с более высокими функциональными и экономическими уровнями дизайна и интеграции, высокой скоростью передачи и обработки свойства Siинформации. Во-вторых, поскольку электронные нанокристаллов приближаются к таковым отдельных атомов, использование устройств на их основе актуально и в микроэлектронике: для процессов записи/хранения информации в элементах мемристорной и ПЗС-памяти, где требуется минимальное количество заряда для повышения быстродействия, надежности на отказ (числа рабочих циклов) и экономичность.

Представленная диссертация, несомненно, актуальна, поскольку в ней исследуются электронные энергетические спектры наиболее востребованных сейчас кремниевых наноструктур, таких как пористый кремний; самоорганизующиеся в процессе молекулярно-лучевой эпитаксии кремниевые наноструктуры; массивы нанокристаллов кремния в диэлектрической матрице, полученные путем высокотемпературного отжига облученных ионами кремния слоев SiO₂ или аморфных многослойных наноструктур Al₂O₃/SiO_x; нанослои и квантовые точки Si_{1-x}Ge_x, а также нанослои в КНИ-структурах.

Одними из первых наноматериалов можно считать кремниевые структуры высокой пористости, сформированные при помощи электрохимического травления. Они могут быть использованы как наноразмерные структуры типа квантовых нитей с высокоэффективной люминесценцией, а также для согласования слоев с различными параметрами решетки. Однако нанопористый кремний является достаточно сложным объектом для исследований, поскольку его структура и свойства находятся в сильной зависимости от технологии получения и дальнейшего хранения. Поэтому представляет интерес изучение эволюции электронного строения, состава и свойств пористого кремния в зависимости от условий формирования и времени хранения в нормальных условиях. Перспективным является и формирование самоорганизующихся низкоразмерных полупроводниковых структур на монокристаллах Si из-за возможности получения пространственного (3D) ограничения электронов в однородных и устойчивых (без дислокаций) нанокристаллах и кластерах. В отличие от гетероструктур, образованных при помощи комплекса фотолитографических процедур, самоорганизующиеся наноструктуры, полученные методом молекулярно-лучевой эпитаксии, характеризуются высокой плотностью состояний, атомоподобной структурой электронноэнергетических уровней в валентной зоне и зоне проводимости и высокой эффективностью излучения из-за малой плотности дефектов. Процессы взаимодействия наноразмерных образований с подложкой или с окружающей матрицей могут и должны приводить к формированию сверхтонких переходных областей, которые существенно влияют на реальные свойства наноструктур. Многослойные наноструктуры на основе кремния и его соединений могут эффективно использоваться в качестве матрицы, содержащей нанокристаллы (или нанокластеры) кремния. Особый интерес представляет взаимодействие этих объектов с подложкой и закрывающими слоями. Новые и уникальные оптические и электрофизические свойства, проявляемые наноструктурами на основе кремния и его соединений, определяются особенностями их атомного и электронного энергетического строения.

Сегодня для практического использования кремниевых наносистем, как и в нанотехнологиях в целом, требуется решение важной проблемы контроля вариаций локальной атомной и электронной структуры, возникающей при создании изученных в диссертации объектов. В связи с этим особый интерес представляют экспериментальные методы, позволяющие получать данные о взаимосвязи локальной атомной структуры и энергетического спектра электронов. Для этого в работе используются современные методы рентгеновской спектроскопии: ультрамягкая рентгеновская эмиссионная спектроскопия (УМРЭС) и спектроскопия ближней тонкой структуры края рентгеновского поглощения с использованием синхротронного излучения (спектроскопия квантового выхода рентгеновского фотоэффекта, КВ). Эти методы обладают всеми необходимыми преимуществами. Являясь неразрушающими, они обладают высокой чувствительностью к локальному окружению атомов заданного сорта (в частности кремния) нанослоев поверхности исследуемого объекта и позволяют получить информацию о распределении локальной парциальной плотности электронных состояний. Еще одним несомненным преимуществом здесь является тот факт, что длина волны рентгеновского (синхротронного) излучения сопоставима с размерами образований в наноструктурах, изученных в диссертации, составляя ~ 10 нм.

И наконец, применение в работе современных синхротронных источников излучения позволило экспериментально изучить энергетический спектр электронов кремниевых наносистем с предельно возможным энергетическим разрешением и достаточной интенсивностью. Выводы и рекомендации по вопросу применения современных методов рентгеновской электронной спектроскопии являются необходимыми для развития метрологических аспектов исследованных кремниевых наносистем.

Основные результаты, их научная и практическая значимость

Основные научные результаты и положения, выносимые автором на защиту, получены впервые и в большинстве своем являются оригинальными. Они вносят существенный вклад в решение задачи установления закономер-

ностей электронно-энергетического спектра систем, содержащих наноструктуры на основе кремния, определение особенностей их локальной атомной структуры и фазового состава, а также их взаимосвязь с проявляемыми свойствами с целью создания материалов с эффективной фотолюминесценцией в рамках кремниевых технологий.

Из наиболее важных результатов, представляющих научный и практический интерес, можно отметить следующие:

- показано, что с увеличением пористости из-за квантово-размерного эффекта наблюдается рост ширины запрещенной зоны пористого кремния (ПК). Длительность процесса старения ПК обусловлена образованием на кристаллических столбах нанослоя аморфного кремния толщиной более 5 нм и его окислением. Предложена модель, объясняющая поведение люминесцентных свойств ПК при старении;
- формирование нанокристаллов (НК) кремния при высокотемпературном отжиге в пленках субоксида кремния (SiO_x) на кремниевой подложке приводит к расслоению этой пленки на области, не содержащие и содержащие нанокристаллы кремния в матрице SiO₂ с преимущественной ориентацией последних параллельно плоскости подложки. Обнаружено аномальное обращение интенсивности в спектрах квантового выхода при взаимодействии системы НК Si с синхротронным излучением нанометровых длин волн;
- в поверхностных нанослоях многослойных нанопериодических структур Al_2O_3/SiO_x установлено формирование кластеров кремния в результате высокотемпературного отжига. Обнаружена инверсия интенсивности синхротронных спектров КВ в многослойных нанопериодических структурах с периодом, соответствующим диапазону длин волн рентгеновского излучения в результате брэгговского отражения;
- для частичек, составляющих нанопорошок кремния, полученный распылением кремниевой мишени мощным электронным пучком, показано, что они состоят из нанокристаллов кремния, покрытых слоем оксида толщиной

более 5 нм, значительно превышающей толщину естественного оксида на монокристаллическом кремнии;

— образование в структурах КНИ нанослоев растянутого кремния сопровождается появлением хвостов плотности состояний вблизи краев валентной зоны и зоны проводимости нанослоев растянутого кремния и уменьшением энергетического расстояния между двумя главными максимумами плотности s-состояний в валентной зоне. Впервые обнаружено образование стоячих волн электромагнитного излучения в растянутом нанослое кремния в результате взаимодействия синхротронного излучения со структурой КНИ и возникновение предкраевой интерференции в достаточно широком диапазоне энергий фотонов (60–100 эВ).

Таким образом, установление в работе закономерностей формирования электронно-энергетического спектра разнообразных наноструктур на основе кремния является необходимым и важнейшим этапом при изучении их свойств для создания кремниевых микро- и нанооптоэлектронных приборов и устройств.

Совокупность полученных в работе результатов составляет крупное научное достижение, вносящее вклад в решение актуальной проблемы физики полупроводников — установление закономерностей и особенностей формирования электронного энергетического спектра валентной зоны и зоны проводимости наносистем на основе кремния с целью создания материалов с эффективной люминесценцией по кремниевым технологиям.

Рекомендации по использованию результатов и выводов диссертации

Считаем целесообразным продолжить работу по фундаментальным и прикладным исследованиям методами рентгеновской и электронной спектроскопии других наносистем, полученных разными постоянно развивающимися новыми методами. В частности, рентгеновская и электронная спектроскопия может использоваться для исследования электронных спектров массивов нановключений кремния и германия в матрицах диэлектриков с высокой диэлектрической проницаемостью, таких как диоксиды гафния и

циркония, оксид алюминия. Методы и методические подходы рентгеновской и электронной спектроскопии, развитые в диссертации, могут быть интересными для практического использования в качестве контрольнодиагностических методик наноструктурированных материалов, по крайней мере на основе кремния.

Результаты диссертации целесообразно использовать в организациях, занимающихся исследованием и разработкой технологий кремниевых наноструктур, а также занимающихся применением рентгеновского и синхротронного излучения для анализа различного рода наноструктур: ННГУ им. Н.И. Лобачевского (г. Нижний Новгород), СПбГУ (г. Санкт-Петербург), МГУ (г. Москва), НИЦ «Курчатовский институт», ФТИ им. А.Ф. Иоффе (г. Санкт-Петербург), ЛЭТИ (г. Санкт-Петербург), ЮФУ (г. Ростов-на-Дону), Новосибирском государственном университете (г. Новосибирск), ФТИ Уральского отделения РАН (г. Ижевск), ИФМ Уральского отделения РАН (г. Екатеринбург), ИФТТ РАН (г. Москва), Институте физики полупроводников Сибирского отделения РАН (г. Новосибирск), Институте физики микроструктур РАН (г. Нижний Новгород), ВГТУ (г. Воронеж), ВГУ (г. Воронеж) и других организациях.

Общие замечания

Диссертация С.Ю. Турищева не лишена недостатков, к числу которых следует отнести следующие:

1) в работе выполнено комплексное исследование с применением набора методик рентгеновской спектроскопии, однако явно напрашивается необходимость применения других, «нерентгеновских» методик спектроскопии, например инфракрасной оптической спектроскопии, электронного парамагнитного резонанса, оже-спектроскопии и т.п., которые могли бы дополнить экспериментальные и расчетные данные по плотности электронных состояний в исследуемых наносистемах;

- 2) в диссертации недостаточно освещается вопрос корректности применения эталонов с гладкой поверхностью для проведения исследований фазового состава пористого кремния;
- 3) приведенные в диссертации данные по методике определения фазового состава воспринимаются как недостаточно описанные, что не позволяет судить однозначно о погрешности количественного анализа содержания фаз в исследуемых системах по результатам рентгеновской спектроскопии;
- 4) примененная и развитая в диссертации зонная модель пористого кремния представляется не вполне убедительной для наблюдаемой фотолюминесценции;
- 5) для многослойных наноперидических структур Al_2O_3/SiO_x , подвергнутых высокотемпературному отжигу, установлено формирование силикатов, но не указывается каких именно. Совсем не обсуждается возможность образования силицидов алюминия, которую нельзя полностью исключить при столь высоких температурах.

Заключение

Диссертация Турищева С.Ю. "Электронно-энергетическое строение наноразмерных структур на основе кремния и его соединений" представляет собой завершенное комплексное исследование на актуальную тему. Новые научные результаты, полученные диссертантом, имеют существенное значение для физики полупроводников и рентгеновской и электронной спектроскопии низкоразмерных систем, а также для технологии современной микрои оптоэлектроники на основе кремниевых наноразмерных структур как материалов с эффективной люминесценцией. Выводы и рекомендации достаточно обоснованы. Основные результаты диссертации широко известны, докладывались на более чем пятидесяти научных конференциях в области физики и технологии полупроводников, наноструктур, нанотехнологий, физики поверхности и границ раздела, рентгеновской и электронной спектроскопии и материаловедения. Результаты работы опубликованы в 173 научных работах, в том числе в 30 статьях в научных изданиях, рекомендованных ВАК для

ВАК для публикации результатов докторских диссертаций. Автореферат правильно и в полном объеме отражает основное содержание диссертации.

В целом по объему выполненной работы, актуальности полученных результатов, новизне и значимости основных положений, выносимых на защиту, диссертация удовлетворяет требованиям п. 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», предъявляемым ВАК к докторским диссертациям, а ее автор Турищев Сергей Юрьевич заслуживает присуждения ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 01.04.10 - "физика полупроводников".

Отзыв на диссертацию и автореферат обсуждены на заседании кафедры физики полупроводников и оптоэлектроники физического факультета Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского. «5» июня 2014 г., протокол № 12.

Заведующий кафедрой физики полупроводников и оптоэлектроники (ФПО) физического факультета ННГУ, д.ф.-м.н., профессор

Доцент кафедры ФПО физического факультета ННГУ, к.ф.-м.н., доцент

