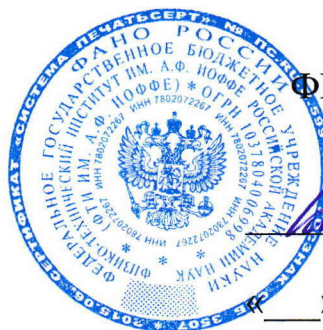


УТВЕРЖДАЮ



Зам. Директора  
ФГБУН Физико-технического  
института им. А.Ф. Иоффе  
д.ф.-м.н.,  
С.В. ЛЕБЕДЕВ

» ноября 2016 г.

### ОТЗЫВ

ведущей организации на диссертацию  
Париновой Елены Владимировны  
«Электронно-энергетическое строение и фазовый состав аморфных  
нанокompозитных пленок  $a\text{-SiO}_x\text{-}a\text{-Si:H}$ »,  
представленной на соискание ученой степени кандидата физико-  
математических наук по специальности 01.04.10 – физика полупроводников

#### Актуальность для науки и практики

Актуальность темы диссертации определяется, с одной стороны, возможностями широкого применения аморфных субоксидных пленок кремния, а с другой стороны, трудностью получения достоверной информации об атомной структуре и составе таких пленок в зависимости от условий их формирования.

Пленки, формируемые на основе кремниевых технологий, являются одним из основных типов структур и этапов создания элементной базы современной электроники. В настоящее время вопросы формирования наноразмерных структур при относительной простоте используемых технологий на основе кремния и его соединений привлекают серьезное внимание в силу проявления уникальных свойств этих материалов, в том числе оптических. Эти свойства определяются имеющимся набором электронных состояний, особенностями структуры и фазообразования при выбранных подходах и режимах формирования структур. В диссертации особое внимание уделено вопросам перестройки электронного спектра, обусловленных изменениями в фазовом составе нанокompозитных пленок  $a\text{-SiO}_x\text{-}a\text{-Si:H}$  и проявляемыми ими оптическими свойствами.

Тонкопленочные композитные системы на основе оксидов кремния, содержащих значительное количество кластеров элементарного кремния, являются перспективными объектами для практического использования, в первую очередь благодаря более простой технологии формирования по сравнению со структурами, содержащими нанокристаллы кремния. В первую очередь это обусловлено меньшими температурами образования таких структур, что позволяет более гибко и эффективно реализовывать и контролировать проявляемые свойства при меньших энергозатратах. В то же время способность структур композитов аморфных субоксидов кремния с распределенными наночастицами Si излучать в видимом спектральном диапазоне при комнатной температуре открывает возможность реализации перехода к оптоэлектронным приложениям в рамках простой и управляемой кремниевой технологии, например, в производстве солнечных элементов, светодиодов и фотопреобразователей с

*С.Меркин*

перспективными рабочими показателями. Более того, в силу малости кремниевых частиц в композите применение структур на их основе актуально и в микроэлектронике. Электронное строение наночастиц кремния приводит к использованию минимального необходимого заряда для повышения быстродействия устройств на основе структур композитов  $a\text{-SiO}_x\text{-}a\text{-Si:H}$  при минимальных энергозатратах.

Таким образом, представленная диссертация, несомненно, актуальна, поскольку в ней изучаются электронно-энергетические спектры одних из наиболее востребованных сейчас кремниевых наноструктур – аморфных нанокompозитных пленок  $a\text{-SiO}_x\text{-}a\text{-Si:H}$ .

Среди широкого выбора технологических подходов получения пленочных композитных структур субоксид кремния – аморфный кремний выделяются простотой и эффективностью в применении методики использования модулированной плазмы dc-магнетрона при низких температурах подложки, химического осаждения из газовой фазы, в том числе с активацией электронно-пучковой плазмой. Эти методики могут быть использованы для формирования перспективных структур на основе кремниевых наноматериалов – массивов наночастиц кремния: нанокластеров или нанокристаллов с высокой эффективностью люминесценции. Получаемые структуры являются непростым объектом для изучения. Их состав, структура и безусловно проявляемые свойства находятся в сильной зависимости от технологических аспектов формирования и дальнейшего использования. Следовательно, интерес представляют вопросы перестройки атомного и электронного строения, фазового состава, их специфики, которые по сути определяют перспективные свойства, проявляемые аморфными нанокompозитными пленками  $a\text{-SiO}_x\text{-}a\text{-Si:H}$ , в зависимости от использованных технологических факторов. Особенно необходимо подчеркнуть неприменимость для эффективной диагностики и контроля таких структур традиционных методик на основе рентгеновской дифракции, чувствительных к преобразованиям в упорядоченных системах, в отличие от исследуемых в диссертации структур на основе аморфных материалов. Поэтому особый интерес для диагностики структур на основе аморфных нанокompозитных пленок  $a\text{-SiO}_x\text{-}a\text{-Si:H}$  представляют экспериментальные методы исследований, чувствительные к взаимосвязи локальной атомной и электронной структуры и энергетического спектра электронов. Более того, для решения важных практических вопросов контроля и использования этих структур обоснованным является применение комплекса взаимно дополняющих методов, включающего и электронно-микроскопические данные, а также результаты аттестации свойств изучаемых объектов, таких как видимая фотолюминесценция.

Автором используются современные методы рентгеновской спектроскопии, такие, как ультрамягкая рентгеновская эмиссионная спектроскопия (УМРЭС) и спектроскопия ближней тонкой структуры края рентгеновского поглощения с использованием синхротронного излучения (спектроскопия квантового выхода, КВ). Эти неразрушающие экспериментальные методы обладают высокой чувствительностью к локальному окружению излучающего атома и позволяют получить прямую информацию о распределении локальной парциальной плотности электронных состояний в слоях изучаемого объекта. Сочетание столь

востребованной информации с исследованиями фотолюминесцентных свойств, рентгенодифракционными и электронно-микроскопическими данными о структуре и свойствах аморфных нанокompозитных пленок  $a\text{-SiO}_x\text{-}a\text{-Si:H}$  являются безусловно востребованными в технологии и практике применения этих структур. Применение в работе современных синхротронных источников излучения позволило экспериментально изучить энергетический спектр электронов композитов  $a\text{-SiO}_x\text{-}a\text{-Si:H}$  с предельно возможным энергетическим разрешением и достаточной интенсивностью.

### **Основные результаты, их научная и практическая значимость**

Положения, выносимые автором на защиту и основные научные результаты, получены впервые и являются оригинальными. Они вносят вклад в решение вопросов установления закономерностей формирования электронно-энергетического спектра структур на основе аморфных нанокompозитных пленок  $a\text{-SiO}_x\text{-}a\text{-Si:H}$  в зависимости от условий их получения, определения особенностей локальной атомной структуры и фазового состава, выявления взаимосвязи с проявляемыми свойствами с целью эффективного создания функциональных материалов в рамках кремниевых технологий.

Отметим **результаты**, полученные Париновой Е.В. в диссертации и представляющие научный и практический интерес:

1. Согласно данным ультрамягкой рентгеновской спектроскопии пленки аморфного субоксида кремния с концентрацией кластеров аморфного кремния от 15 до 76 % представляется возможным получать с использованием модуляции плазмы на постоянном токе с вариацией времени включения и выключения магнитного поля.
2. Для пленок композитов на основе  $a\text{-SiO}_x\text{-}a\text{-Si:H}$  с использованием спектроскопии оптического поглощения показано уменьшение оптической ширины запрещенной зоны до порядка 3.2 эВ при концентрации кластеров 50%. Размер кластеров составляет от 3 до 5 нм в зависимости от состава композитной аморфной пленки по данным спектроскопии фотолюминесценции.
3. Аномальный эффект провала интенсивности края рентгеновского поглощения кремния показан с использованием синхротронного излучения при большом содержании кластеров кремния (~50 мол. %), размеры которых сопоставимы с длиной волны синхротронного излучения для данного края.
4. При создании пленок  $a\text{-SiO}_x\text{-}a\text{-Si:H}$  газоструйным химическим осаждением с активацией электронно-пучковой плазмой формируется композит на основе аморфного кремния и оксидов кремния с различной степенью окисления, содержание которых растет с повышением температуры уже на этапе формирования. Показан сдвиг дна зоны проводимости оксида кремния на 1-2 эВ.
5. Слои полуизолирующего поликристаллического кремния, формируемые химическим осаждением при низких давлениях на производстве, имеют условное пороговое значение содержания кислорода для перехода из нанокристаллического состояния в аморфное, которое составляет выше 10 %. Показано, что состав реакторной смеси влияет на аморфизацию и окисление получаемой пленки с возможным образованием малых нанокристаллов кремния.

Таким образом, автором показаны основные закономерности и особенности перестройки электронного спектра полупроводниковых аморфных

нанокомпозитных пленок  $a\text{-SiO}_x\text{-}a\text{-Si:H}$ , что является важным этапом в понимании, оптимизации и использовании свойств изученных функциональных материалов в приборах, разрабатываемых на основе кремниевых технологий. Результаты диссертации целесообразно использовать в организациях, занимающихся изучением и разработкой технологий кремниевых наноструктур, а также занимающихся применением рентгеновского и синхротронного излучения для анализа различного рода наноструктур: ФТИ им. А.Ф. Иоффе (г. Санкт-Петербург), СПбГУ (г. Санкт-Петербург), МГУ (г. Москва), ННГУ им. Н.И. Лобачевского (г. Нижний Новгород), ЛЭТИ (г. Санкт-Петербург), НИЦ «Курчатовский институт», 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 неорганической химии Сибирского отделения РАН (г. Новосибирск), Институте физики микроструктур РАН (г. Нижний Новгород), ВГТУ (г. Воронеж), ВГУ (г. Воронеж) и других организациях.

### **Общие замечания**

Диссертация Е.В. Париновой не лишена недостатков, к числу которых следует отнести следующие:

1. Приведенные в диссертации оценки степени окисления кремния в субоксидных пленках  $\text{SiO}_x$  в большинстве случаев хорошо согласуются с данными ИК-спектроскопии, в то же время для некоторых образцов эти данные сильно отличаются. В диссертации это расхождение никак не объясняется.

2. При рассмотрении в диссертации результатов анализа фазового состава образцов аморфных плёнок композитов  $a\text{-SiO}_x\text{-}a\text{-Si:H}$  (стр. 91, 114, 129), полученных в результате компьютерного моделирования УМРЭС спектров кремния, автор приводит значения погрешности, в целом не превышающие 10%. Однако не понятно, каким образом производилась эта оценка.

3. Автором проведена оценка размеров нанокристаллов Si в "исходной" пленке полуизолирующего поликристаллического кремния методами порошковой рентгеновской дифракции и просвечивающей электронной микроскопии. В первом случае оценка дала значение в 72 нм, тогда как во втором случае получено значение 40 нм. Однако отличие в размерах более чем в два раза автором в работе не объясняется.

4. Для некоторых образцов пленочных композитных структур  $a\text{-SiO}_x\text{-}a\text{-Si:H}$ , сформированных при одинаковых режимах с использованием плазмы на постоянном токе с вариацией длительности включения и выключения разряда, автором приведены данные по плотности состояний валентной зоны и фазовому составу принципиально отличные друг от друга. Объяснения этому факту не дается.

### **Заключение**

Диссертация Париновой Е.В. "Электронно-энергетическое строение и фазовый состав аморфных нанокомпозитных пленок  $a\text{-SiO}_x\text{-}a\text{-Si:H}$ " представляет собой актуальное и законченное исследование востребованных полупроводниковых структур. Новые научные результаты, полученные диссертантом, имеют значение для физики полупроводников, важны для

отработки вопросов формирования функциональных наноструктур в рамках кремниевой технологии современной микро- и оптоэлектроники. Выводы и рекомендации достаточно обоснованы. Основные результаты диссертации известны, докладывались на четырнадцать научных конференциях в области физики и технологии полупроводников, наноструктур, нанотехнологий, физики поверхности и границ раздела, рентгеновской и электронной спектроскопии и материаловедения. Полученные результаты опубликованы в 20 научных работах, в том числе в 4 статьях в научных изданиях, рекомендованных ВАК для публикации результатов диссертационных работ. 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 кандидатским диссертациям, а ее автор Паринова Елена Владимировна заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.10 - "физика полупроводников".

Отзыв на диссертацию и автореферат обсуждены на заседании семинара лаборатории физико-химических свойств полупроводников « 22» ноября 2016 г., протокол № 2/11.

Зав.лабораторией,  
д.т.н., профессор



Теруков Е.И.

Секретарь семинара,  
д.ф.-м.н., профессор

Бобыль А.В.



Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Физико-технический институт имени А.Ф. Иоффе Российской академии наук.

Почтовый адрес: 194021, Санкт-Петербург, Политехническая ул., 26.

Телефон +7 (812) 297-22-45.

e-mail: [post@mail.ioffe.ru](mailto:post@mail.ioffe.ru)