

ОТЗЫВ

официального оппонента

на диссертационную работу Томиной Елены Викторовны

«Хемостимулированное оксидирование GaAs и InP под воздействием d-металлов (Ni, Co, V), их оксидов и композиций оксидов», представленную на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия

Получение качественных полупроводниковых и диэлектрических пленок на поверхности соединений $A^{III}B^V$, в том числе и наноразмерного диапазона, продолжает оставаться актуальной проблемой современной микро- и нанoeлектроники. Собственные оксиды на арсениде галлия и фосфиде индия вследствие самого механизма их образования не удовлетворяют современным технологическим требованиям. Изменение механизма процесса термооксидирования полупроводников с собственного на хемостимулированный и реализация хемостимуляторами целого ряда функций в процессах термического окисления $A^{III}B^V$ позволяет управлять целевыми характеристиками формируемых пленок, что вносит весомый вклад в развитие неорганической химии как фундаментальной основы создания новых поколений функциональных и конструкционных материалов, включая наноматериалы. Управление свойствами функциональных пленочных материалов невозможно без глубоких экспериментальных исследований тонких пленок, их состава, поверхности, структуры, оптических и электрофизических свойств, выявления взаимосвязи между методами синтеза пленок, их структурой и свойствами.

Решению этой проблемы посвящена диссертационная работа Е.В.Томиной «Хемостимулированное оксидирование GaAs и InP под воздействием d-металлов (Ni, Co, V), их оксидов и композиций оксидов», тема которой, бесспорно, актуальна и соответствует специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

Диссертационная работа имеет традиционное построение: состоит из введения, семи глав, выводов и библиографического списка. Работа изложена на 342 страницах, содержит 52 таблицы, 125 рисунков, 373 литературные ссылки.

Во введении обоснована актуальность темы исследования, сформулированы цель и задачи исследования. Здесь же резюмированы вопросы новизны, практической значимости, методологии исследования, положения, выносимые на защиту, и личный вклад автора.

В первой главе представлен обзор и анализ данных по различным процессам оксидирования полупроводников $A^{III}B^V$: термическому, анодному, плазмохимическому, химическому и т.д. Рассмотрен механизм термического оксидирования фосфида индия и арсенида галлия, характеризующийся наличием отрицательного канала связи между стадиями окисления компонентов, что приводит к низкому качеству собственных оксидов на этих полупроводниках. Комплексный анализ литературных данных позволил автору вычленить основную проблему, требующую решения в рамках данного исследования, и четко сформулировать цель и задачи диссертационной работы.

Вторая глава начинается с методологического обоснования выбора хемостимуляторов, используемых в процессах термического оксидирования арсенида галлия и фосфида индия, методов формирования гетероструктур хемостимулятор/ $A^{III}B^V$. В главе представлены методики термооксидирования гетероструктур и обработки кинетических данных исследуемых процессов, комплекс методов исследования толщины и оптических параметров пленок, их состава, морфологии поверхности, электрофизических характеристик.

Третья глава посвящена установлению закономерностей процессов термического оксидирования магнетронно и вакуумно-термически сформированных гетероструктур $Ni(Co,V)/InP(GaAs)$ с различной толщиной слоя металла. Показано влияние толщины слоя хемостимулятора и метода нанесения его на поверхность полупроводника на процессы формирования пленок на $A^{III}B^V$.

В четвертой главе рассмотрены данные по термическому оксидированию $GaAs$ и InP с наноразмерными слоями хемостимуляторов NiO , Co_3O_4 , V_2O_5 на поверхности. Установлен каталитический механизм действия V_2O_5 , определяемый, прежде всего, такими факторами хемостимулированного синтеза, как химическая природа оксида ванадия и жесткий метод (магнетронное распыление) его нанесения на поверхность полупроводников.

В пятой главе приведены доказательства каталитического механизма воздействия наноразмерных островков V_2O_5 на поверхности InP на начальном этапе термооксидирования полупроводника.

Шестая глава посвящена установлению синергизма совместного воздействия двух оксидов-хемостимуляторов V_2O_5+PbO и $NiO+PbO$ на термооксидирование фосфида индия. Установлен транзитно-каталитический механизм оксидирования гетероструктуры $(V_2O_5+PbO)/InP$, зависящий от содержания V_2O_5 в композиции.

В седьмой главе рассмотрена взаимосвязь факторов хемостимулированного синтеза, таких как физико-химическая природа хемостимулятора, способ его введения в систему и метод нанесения на поверхность полупроводника, тип полупроводниковой подложки, определяющих последовательность ступенчатого хемостимулированного синтеза, состав, структуру и свойства формируемых наноразмерных оксидных пленок. Приведены схемы процессов хемостимулированного термооксидирования фосфида индия и арсенида галлия.

К наиболее важным результатам работы, характеризующим ее **научную новизну**, по мнению оппонента, можно отнести следующие:

1. В работе выявлены и подтверждены выполняемые в ходе термического оксидирования InP и GaAs функции хемостимуляторов: ускорение формирования пленок в сравнении с процессом собственного оксидирования полупроводников; снижение температуры и времени окисления, предотвращение деградации гетероструктур; целенаправленное модифицирование состава пленок; блокирование отрицательного канала связи между реакциями покомпонентного окисления при собственном термооксидировании $A^{III}B^V$.
2. Реализация системного подхода к хемостимулированному синтезу наноразмерных пленок на InP и GaAs позволяет изменять механизм процесса термического оксидирования этих полупроводников с собственного на транзитный, каталитический или транзитно-каталитический за счет целенаправленного выбора следующих факторов: физико-химическая природа хемостимуляторов, способ и метод введения их в систему, природа полупроводниковой подложки.
3. В процессах термического оксидирования InP и GaAs доказан каталитический механизм действия хемостимулятора V_2O_5 , наносимого на поверхность полупроводников как в виде нанослоев, так и наноразмерных островков, а также в композиции с другим оксидом-хемостимулятором, воздействующим по транзитному механизму.
4. Разработанные схемы процессов хемостимулированного синтеза наноразмерных полупроводниковых и диэлектрических пленок отражают механизм взаимодействия хемостимулятора с компонентами полупроводников и связь между способом синтеза, составом и свойствами в тонкопленочных системах нанометрового диапазона толщины.

Практическая значимость работы заключается в разработке процессов синтеза наноразмерных регулярных пленок на поверхности фосфида ин-

дия и арсенида галлия, характеризующихся эффективным блокированием диффузии неокисленного индия в пленки и предотвращением сегрегации мышьяка на внутренней границе раздела. Это позволяет формировать слабопоглощающие пленки с полупроводниковыми и диэлектрическими характеристиками, что может найти непосредственное применение при создании композитных низкоразмерных гетероструктур на полупроводниках $A^{III}B^V$, например, МДП структур.

Обоснованность и достоверность результатов гарантируются их внутренней непротиворечивостью, соответствием известным физико-химическим закономерностям роста тонких пленок, а также тем, что они были получены с применением широкого спектра современных методов исследования: лазерная и спектральная эллипсометрия, сканирующая туннельная, атомно-силовая и растровая электронная микроскопия, рентгенофазовый анализ, Оже-электронная спектроскопия, инфракрасная спектроскопия, ультрамягкая рентгеновская эмиссионная спектроскопия, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, локальный рентгеноспектральный микроанализ.

Результаты исследования доложены на престижных международных и всероссийских съездах и конференциях, многократно поддержаны различными грантами, опубликованы в журналах из Перечня ВАК, большинство статей проиндексированы в базах Web of Science и Scopus.

При анализе текста диссертации и автореферата возникли следующие **замечания:**

1. В работе недостаточно отчетливо разделены термодинамический и кинетический аспекты окисления при действии хемостимуляторов. Наблюдаемые явления трактованы в основном в кинетическом плане; однако, образование ванадата галлия, фосфатов ванадила, фосфатов и арсенатов никеля и кобальта (в разных системах полупроводник-хемостимулятор) меняет термодинамику окисления, создавая дополнительные движущие силы соответствующих реакций. Важно было бы выделить эти дополнительные вклады в свободную энергию общего процесса и сопоставить их со свободной энергией окисления полупроводников.
2. В описании методик указано, что в экспериментах использованы подложки GaAs(100), тогда как на рис. 4.9 и 4.10, 4.12 и 4.13 имеются сильные пики подложки в ориентации (111), это явное несоответствие. В связи с этим возникает вопрос, насколько сильно зависит кинетика окисления от индекса грани окисляемого материала? Не-

ясен также вопрос (связанный с предыдущим), наблюдаются ли в многостадийных процессах окисления при воздействии хемостимуляторов явления эпи- и топотактического типа, часто встречающиеся в пленочных системах (этом проявляется принцип Данкова-Конобеевского).

3. Предложенные в работе послойные схемы развития процессов окисления основаны в значительной степени на рентгенофазовом анализе пленок, который выполнялся при малом угле наклона (угле χ , χ_i) рентгеновского пучка относительно поверхности образца. Действительно, такая съемка более информативна, в особенности когда образец содержит поликристаллические неориентированные фазы. Однако, в тексте не указано значение этого угла наклона и, более того, кажется упущенной методическая возможность прояснить послойный характер распределения последовательных продуктов окисления в пленке, осуществляя Θ - 2Θ сканирование при различных значениях угла наклона χ .
4. Имеются недочеты стилистического и оформительского характера:
Стр. 38: « введение V_2O_5 , для которого характерно наличие нескольких устойчивых степеней окисления» [в V_2O_5 одна степень окисления $V(+5)$]. Стр.66: «среди этих оксидов наиболее термодинамически устойчив V_2O_5 » . Устойчивость неотторжима от условий существования оксида, к каким условиям относится это утверждение?
В библиографическом списке чередуются ссылки, приведенные в двух стандартах; в литературном обзоре при обсуждении окисления GaAs, цитируется работа [85], посвященная окислению GaSe.

Указанные замечания не оказывают существенного влияния на положительную оценку общего уровня научной и практической значимости работы. Это позволяет заключить, что диссертация Томиной Е.В. представляет собой законченную научно-квалификационную работу, в которой решена актуальная научная проблема неорганической химии. Диссертационная работа «Хемостимулированное оксидирование GaAs и InP под воздействием d-металлов (Ni, Co, V), их оксидов и композиций оксидов» соответствует паспорту специальности 02.00.01 – неорганическая химия (п. 1, 5), и полностью отвечает всем требованиям, предъявляемым к докторским диссертациям, в соответствии с п. п. 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации

№ 842 от 24 сентября 2013 г. (в редакции от 21 апреля 2016 г. № 335), а ее автор, Томина Елена Викторовна, заслуживает присуждения искомой ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

Официальный оппонент:
доктор химических наук (02.00.21 – химия твердого тела), профессор, заведующий лабораторией химии координационных соединений кафедры неорганической химии ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»



Кауль Андрей Рафаилович

119991, г. Москва, Ленинские горы, д.1 стр.3,
тел.: 8 (495) 939-14-92
e-mail: arkaul@mail.ru

27 февраля 2017 г.

Подпись официального оппонента доктора химических наук, профессора Кауля А.Р. заверяю.

Декан химического факультета
Московского государственного
университета имени М.В. Ломоносова,

академик РАН



Лунин В.В.