

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

Актуальность темы диссертации.

Физико-химические процессы, лежащие в основе хемостимулированного оксидирования соединений A^3B^5 под воздействием d-металлов (Ni, Co, V), их оксидов и композиций оксидов представляют значительный интерес. Они интересны как с точки зрения развития неорганической химии элементов III и V групп периодической системы, так и с практической точки зрения – анализа закономерностей процессов, влияющих на формирование МДП структур. Известно, что окисление GaAs в атмосфере O_2 протекает очень медленно и с параболической зависимостью от времени при температурах ниже $450^\circ C$. Более того, формирование оксидного слоя на поверхности арсенида галлия или фосфида индия сопряжено с нарушением стехиометрии в результате испарения летучего компонента или термодиффузионных процессов. Возможно образование арсената галлия или фосфата индия, а так же образование слоев мышьяка или галлия на границе раздела. Поиск путей, позволяющих управлять указанными процессами, исключать нежелательные и модифицировать свойства МДП структур, осуществляется в передовых научных центрах во всем мире.

Основная идея, реализующаяся в данной работе, заключается в использовании нанослоев d – металлов, (Ni, Co, V), их оксидов и композиций оксидов в качестве барьерных слоев, играющих роль катализаторов при термостимулированном оксидировании GaAs и InP, и выступающих в качестве регуляторов нежелательных термодиффузионных процессов, приводящих к изменению состава полупроводников, а так же модификаторов образующихся оксидных пленок, влияющих на оптические и электрофизические свойства МДП-структур.

Выявление закономерностей процессов, протекающих при хемостимулированном оксидировании GaAs и InP под воздействием d-металлов (Ni, Co, V), их оксидов и композиций оксидов является актуальной научной задачей.

Поставленная автором цель диссертации – установление механизма воздействия и функций хемостимуляторов, определяющих характеристики

итогового продукта, в процессах ступенчатого синтеза полупроводниковых и диэлектрических пленок термическим оксидированием GaAs и InP с нанесенными наноразмерными слоями d- металлов Ni, Co, V и их оксидов направлена на решение этой актуальной задачи. Тема диссертации соответствует паспорту специальности 02.00.01 неорганическая химия в разделах: «Фундаментальные основы получения объектов исследования неорганической химии и материалов на их основе», «Взаимосвязь между составом, строением и свойствами неорганических соединений» и «Неорганические наноструктурированные материалы».

Актуальность темы работы подтверждается многократной поддержкой данного исследования Российским фондом фундаментальных исследований (6 грантов), Министерством образования и науки РФ в рамках госзадания и ведомственной целевой программы.

По мнению оппонента, к результатам, определяющим новизну диссертационной работы следует отнести следующие:

1. Установлены факторы хемостимулированного синтеза наноразмерных пленок на InP и GaAs, – химическая природа хемостимуляторов и полупроводниковых подложек, способ введения хемостимуляторов и метод нанесения их на поверхность полупроводников – задающие механизм процесса термического оксидирования A^3B^5 : транзитный, каталитический и транзитно-каталитический.
2. Выявлены закономерности влияния хемостимуляторов на процесс синтеза наноразмерных пленок, позволяющие снизить температуру и время процесса с целью предотвращения деградации формируемых гетероструктур, ускорить получение пленок заданной толщины, целенаправленно варьировать состав и свойства синтезируемых наноразмерных пленок.
3. Показана роль хемостимуляторов в блокировании отрицательного канала связи между стадиями собственного термооксидирования InP и GaAs - кинетическая, положительно влияющая на состав и свойства наноразмерных оксидных пленок, и химическая, позволяющая связывать индий в оксид с последующим очень быстрым образованием фосфатов (для InP) и предотвращать сегрегацию мышьяка на внутренней границе раздела за счет образования оксидов мышьяка As_2O_3 , As_2O_5 и арсенатов (для GaAs).
4. Разработаны схемы процессов хемостимулированного синтеза наноразмерных полупроводниковых и диэлектрических пленок отражающие характер химических превращений, протекающих при термооксидировании гетероструктур Ni(Co,V)/InP(GaAs),

NiO(Co₃O₄, V₂O₅)/InP(GaAs), (V₂O₅+PbO, NiO+PbO)/InP, и взаимосвязь между способом синтеза, составом и свойствами в тонкоплёночных системах нанометрового масштаба с целью управления функциональными свойствами пленочных материалов.

Практическая значимость работы заключается в разработке системного подхода к определению факторов и выбору последовательности хемостимулированного синтеза термических оксидных пленок на фосфиде индия и арсениде галлия, что позволяет эффективно блокировать отрицательный канал связи процессов собственного термоокисидирования InP и GaAs, предотвращая диффузию неокисленного индия в пленки и сегрегацию мышьяка на внутренней границе раздела, и обеспечивает формирование наноразмерных слабопоглощающих ($k = 0,02-0,06$) пленок с полупроводниковыми и диэлектрическими характеристиками (электрическая прочность до 7×10^6 В/см). На этой основе возможна разработка новых процессов создания на поверхности бинарных полупроводников InP и GaAs наноразмерных функциональных пленок.

Диссертационная работа Томиной Елены Викторовны написана в классическом стиле. Она изложена на 342 страницах, содержит введение, семь глав, выводы, включает 125 рисунков, 52 таблицы, список используемой литературы, насчитывающий 373 библиографических источника. По объему и структуре диссертационная работа отвечает всем требованиям ВАК, предъявляемым к докторским диссертациям.

Рассмотрим содержание диссертации по главам.

Во введении представлена аргументация актуальности темы диссертационной работы, сформулированы цель и задачи исследования, рассмотрены научная новизна и практическая значимость полученных результатов.

Первая глава представляет собой комплексный анализ классических и современных литературных источников по рассмотрению механизма термического окисидирования InP и GaAs, состава и свойств формируемых пленок собственных оксидов на этих полупроводниках. Обобщены данные по различным видам окисидирования полупроводников A^{III}B^V.

Во второй главе приведено аргументированное обоснование выбора объектов исследования – полупроводников InP и GaAs и хемостимуляторов NiO, Co₃O₄, V₂O₅, способов введения оксидов в систему и методов нанесения их на поверхность полупроводников. Приводятся используемые режимы термоокисидирования гетероструктур, методика расчета эффективной энергии активации исследуемых процессов. Представлены методы исследования элементного и фазового состава формируемых оксидных пленок (Оже-

электронная спектроскопия, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, ИК спектроскопия, ультрамягкая рентгеновская эмиссионная спектроскопия, рентгенофазовый анализ), морфологии поверхности (атомно-силовая и сканирующая туннельная микроскопия, растровая электронная микроскопия), толщины напыленных слоев и синтезированных пленок (лазерная и спектральная эллипсометрия), их оптических характеристик, измерения электрофизических параметров.

В третьей главе рассмотрены закономерности процессов термоокислирования InP и GaAs с магнетронно и термически нанесенными наноразмерными слоями d-металлов Ni, Co, V различной толщины. Выявлена роль образующейся на интерфейсе переходной области $Me_xA_y^{III}B_z^V$ в развитии процесса окислирования на начальном этапе, определено влияние толщины слоя нанесенного металла и метода нанесения хемостимулятора (магнетронное распыление и вакуумно-термическое испарение), установлены механизмы окислирования гетероструктур Me/ A^{III}B^V.

В четвертой главе представлены данные, подтверждающие каталитический механизм действия наноразмерного слоя V₂O₅, магнетронно нанесенного на поверхность фосфида индия и арсенида галлия, в процессах термического окислирования этих полупроводников, который предопределяется химической природой пентаоксида ванадия и жестким методом его нанесения. Показано, что резкое снижение эффективной энергии активации (на порядок), не зависящее от толщины наносимого слоя V₂O₅, и циклическая регенерация хемостимулятора $V_2O_5 \leftrightarrow VO_2$ являются характерными атрибутами каталитического механизма термоокислирования.

В пятой главе приводятся доказательства каталитического механизма действия nanoостровков V₂O₅ на начальном этапе процесса окислирования InP. В данном случае искусственно созданные, другой химической природы, активные центры реакции, подавляют развитие процесса окислирования на собственных активных центрах поверхности полупроводника.

В шестой главе исследовано термическое окислирование фосфида индия с магнетронно нанесенной композицией оксидов V₂O₅+PbO, один из которых представляет собой хемостимулятор-катализатор (V₂O₅), а другой – хемостимулятор-транзитор (PbO), а также композицией NiO+PbO, содержащей два транзитора. Доказан концентрационно-зависимый транзитно-каталитический механизм окислирования гетероструктуры (V₂O₅+PbO)/InP, рассмотрены синергетические эффекты совместного действия двух хемостимуляторов на процессы формирования термических оксидных пленок.

В седьмой главе показано, что выбор совокупности факторов, определяющих последовательность хемостимулированного синтеза термических оксидных пленок, позволяет блокировать диффузию неокисленного индия в пленки, сегрегацию мышьяка на внутренней границе раздела и формировать наноразмерные слабопоглощающие пленки с полупроводниковыми и диэлектрическими характеристиками. Доказана многофункциональность воздействия нанесенных на поверхность GaAs и InP наноразмерных слоев хемостимуляторов на процессы синтеза, состав и свойства формируемых в процессе термоокисидирования пленок.

Установленные экспериментальные и теоретические закономерности полностью отражены в **выводах** по диссертационной работе. **Достоверность результатов диссертации** на уровне экспериментальных исследований не вызывает сомнений. Она определяется глубокой проработкой и творческим осмыслением передовых результатов в данной области и корректностью применения положительно зарекомендовавших себя методов вакуумной технологии получения МДП структур. Полученные в диссертации результаты по изучению физико-химических свойств продуктов хемостимулированного синтеза являются достоверными, поскольку базируются на прямом эксперименте, проведенном с использованием комплекса методов физико-химического и структурного анализа, таких как: рентгенофазовый анализ, инфракрасная спектроскопия, Оже-электронная спектроскопия, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, ультрамягкая рентгеновская эмиссионная спектроскопия, локальный рентгеноспектральный микроанализ, лазерная и спектральная эллипсометрия, атомно-силовая, сканирующая туннельная, растровая электронная микроскопия. **Сделанные выводы** согласуются с современными представлениями о механизмах процессов при хемостимулированном термоокислении, и не противоречат известным литературным данным, характеризующим сходные процессы.

При чтении диссертации возник ряд вопросов и замечаний:

1. Из общего подхода, изложенного в работе, следует, что хемостимуляторы изменяют механизм окисидирования полупроводников, осуществляя более быструю передачу кислорода компонентам полупроводников A^3B^5 . В этом плане интересно, как автор представляет механизм передачи кислорода вводимыми при окисидировании полупроводников A^3B^5 хлоридами и сульфидами, р- и d-элементов (стр. 34-35).
2. Если выбранные автором хемостимуляторы будут наноситься на поверхность полупроводника не жестким методом, а каким либо другим – например, методом погружения в раствор золь с последующей

обработкой полученной пленки сильным восстановителем, будет ли и в этом случае реализовываться каталитический механизм термоокисидирования полупроводников?

3. В главе 5 отмечается, что оценочный расчет эффективной энергии активации ЭЭА на начальном этапе окисидирования фосфида индия с наноразмерными островками V_2O_5 на поверхности проводился с использованием изохронных сечений, однако, сами эти сечения в работе не приводятся, и из текста не совсем ясно, почему выбран такой подход к расчету энергии активации. Кроме того, при сравнении значений ЭЭА в сводных таблицах 7.1 (стр. 276) и 7.2 (стр. 278) нужно было бы указать величину погрешности измерения этой величины. 4.
4. Насколько важным процессом является контроль содержания воды на поверхности полупроводников при нанесении пленок и проведении термоокисидирования? Каким было содержание воды в исследуемых системах?
5. При описании наноразмерных островков оксида ванадия на поверхности InP автор приводит только их латеральные размеры. При этом не менее важной характеристикой является высота этих островков.
6. В главе 2, в разделе 2.4, при описании металлических мишеней, используемых для магнетронного напыления наноразмерных слоев металлов и их оксидов на полупроводниковые подложки, указано только содержание основного вещества, марка и ГОСТ отсутствуют.
7. В главе 6 при рассмотрении возможных взаимодействий между оксидами-хемостимуляторами приводится диаграмма состояния системы V_2O_5 -PbO (рис.6.9), тогда как по системе NiO-PbO данные не приведены.

Заданные вопросы и сделанные замечания не снижают общую высокую оценку диссертационной работы Томиной Е.В.

Автореферат и публикации полностью соответствуют содержанию диссертации.

Считаю, что по своей актуальности, научной новизне, объему и практической значимости полученных результатов диссертация Томиной Е.В. «Хемостимулированное окисидирование GaAs и InP под воздействием d-металлов (Ni, Co, V), их оксидов и композиций оксидов» является завершенной научно-квалификационной работой, в которой решена крупная, вносящая весомый вклад в развитие неорганической химии проблема, заключающаяся в разработке системного подхода к хемостимулированному синтезу наноразмерных пленок на GaAs и InP, позволяющего целенаправленно управлять составом и свойствами пленочных материалов. Работа соответствует требованиям п. 9, 10 «Положения о присуждении

ученых степеней», утвержденного Постановлением правительством Российской Федерации от 24 сентября 2013 г № 842 (с изменениями Постановления от 21 апреля 2016 г. № 335) и паспорту специальности 02.00.01 – неорганическая химия (п. 1, 5). Автор диссертации, Томина Елена Викторовна, заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

Официальный оппонент:

главный научный сотрудник


лаборатории «Химия гибридных наноматериалов
и супрамолекулярных систем»

ФГБУН «Институт химии растворов

им. Г.А. Крестова Российской академии наук»

доктор химических наук (02.00.01 – неорганическая
химия, 02.00.04-физическая химия),

профессор (02.00.01-неорганическая химия)


Агафонов Александр Викторович

06.02.2017

153045, г. Иваново, ул. Академическая, д.1

Тел. 8(0932)351859

e-mail:ava@isc-ras.ru

Подпись А. В. Агафонова заверяю

Ученый секретарь ИХР РАН



Иванов К.В.