

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.

Полупроводники $A^{III}B^V$ играют важную роль в изготовлении быстродействующих электронных устройств в функциональной микро- и нанoeлектронике. Однако не все известные преимущества этих полупроводников удалось реализовать в полной мере. Создание качественных гетероструктур на основе $A^{III}B^V$ по типу SiO_2/Si с использованием термического оксида осложнено механизмом процесса собственного оксидирования. На полупроводниках типа $A^{III}B^V$ (в отличие от кремния) собственные оксиды приводят к формированию химически нестабильной поверхности с высокой плотностью электронных состояний (ПЭС), высокая ПЭС способствует фиксации уровня Ферми внутри запрещенной зоны. Такие состояния могут выступать в качестве активных центров рекомбинации электронно - дырочных пар, а следовательно приводить к возрастанию скорости поверхностной рекомбинации и ухудшению параметров электронных устройств. Термическое оксидирование, как в целом простой и экономичный способ формирования функциональных пленок на InP и GaAs, перспективно при изменении механизма процесса термооксидирования полупроводников с собственного на хемостимулированный. Разработка системного подхода к обоснованному выбору сочетания факторов хемостимулированного синтеза пленок, определяющих их состав, структуру и свойства, позволит обеспечить управление целевыми характеристиками формируемых пленок. Диссертационная работа Томиной Е.В., направленная на решение этой фундаментальной проблемы, является актуальной.

Общая характеристика работы.

Диссертационная работа изложена на 342 страницах, содержит семь глав, 373 литературных источника, 52 таблицы и 125 рисунков.

В первой главе проведен всесторонний анализ и обобщение литературных данных по различным методам оксидирования полупроводников $A^{III}B^V$: термическому, анодному, плазмохимическому,

химическому, стимулированному обработкой фотонами, магнитными импульсами и т.д. Рассмотрены проблемы, не позволяющие в полной мере реализовать огромный потенциал применения фосфида индия и арсенида галлия в твердотельной электронике.

Во второй главе представлено обоснование выбора полупроводников $A^{III}B^V$ и хемостимуляторов, используемых в процессах ступенчатого хемостимулированного синтеза термических оксидных пленок. Рассмотрены методы нанесения хемостимуляторов на поверхность $A^{III}B^V$, методика обработки кинетических данных процессов оксидирования гетероструктур, комплекс методов исследования толщины напыленных слоев и сформированных пленок, а также их оптических характеристик, элементного и фазового состава пленок, морфологии поверхности, измерения электрофизических характеристик.

В третьей главе выявлены механизмы термооксидирования гетероструктур Ni(Co,V)/InP(GaAs), установлено влияние метода нанесения слоя хемостимулятора на поверхность полупроводника (на примере арсенида галлия), а также толщины слоя хемостимулятора на процессы формирования термических оксидных пленок на $A^{III}B^V$.

В четвертой главе представлены результаты исследования хемостимулирующего действия магнетронно нанесенных на поверхность полупроводников наноразмерных слоев NiO, Co₃O₄, V₂O₅ в процессах термооксидирования GaAs и InP. Приведены данные, подтверждающие каталитический механизм действия V₂O₅ в процессах хемостимулированного синтеза термических пленок

В пятой главе рассмотрено действие наноразмерных островков V₂O₅ по каталитическому типу на поверхности InP на начальном этапе термического оксидирования InP.

Шестая глава посвящена исследованию воздействия магнетронно нанесенных композиций оксидов V₂O₅+PbO и NiO+PbO на термооксидирование InP. Установлен транзитно-каталитический механизм оксидирования (V₂O₅+PbO)/InP, заключающийся в закономерной смене типа процесса с транзитного на каталитический с ростом содержания V₂O₅ в композиции.

В седьмой главе рассмотрено и доказано многофункциональное воздействие нанесенных на поверхность GaAs и InP наноразмерных слоев хемостимуляторов – d-металлов Ni, Co, V, их оксидов и композиций оксидов

на процессы формирования, состав и свойства термических оксидных пленок.

Научная новизна результатов и выводов диссертационной работы определяется тем, что в ней впервые:

- предложен системный подход к хемотримулированному синтезу термических наноразмерных пленок на GaAs и InP.
- продемонстрирована реализация одновременно нескольких функций хемотримуляторов в едином процессе термического окисления полупроводника (GaAs или InP):
- установлено кинетическое и химическое блокирование диффузии неокисленного индия в пленки (0,3-0,5 % In против 17% для собственного оксида), а также сегрегации мышьяка на внутренней границе раздела (в 2-5 раз возрастает содержание As в виде As_2O_3 , As_2O_5 , $[AsO_4]^{3-}$), что обеспечивает формирование наноразмерных слабопоглощающих ($k=0,02-0,06$) пленок;
- разработаны процессы ускоренного формирования пленок в сравнении с процессом собственного оксидирования полупроводников;
- доказана возможность снижения температуры, времени окисления и предотвращение деградации гетероструктур;
- показано целенаправленное изменение состава пленок, его компонентного и фазового распределения по толщине пленки;
- продемонстрировано использование воздействия двух или нескольких хемотримуляторов на состав и свойства формируемых пленок.
- создана концепция целенаправленного выбора факторов хемотримулированного синтеза (физико-химическая природа хемотримуляторов, способ и метод введения их в систему, а также природа полупроводниковой подложки), позволяющая задавать механизм процесса окисления и управлять составом и характеристиками пленок.

Теоретическая и практическая значимость.

В диссертации решена крупная актуальная проблема синтеза наноразмерных объектов неорганической химии, а именно, регулярных пленок нанометровой толщины с полупроводниковыми и диэлектрическими свойствами на поверхности соединений $A^{III}B^V$ путем их термического окисления с использованием хемотримуляторов. Исследование кинетики процессов хемотримулированного окисления InP и GaAs, механизма действия различных по химической природе хемотримуляторов и их функций позволило установить взаимосвязь между параметрами

хемостимулированного синтеза, составом, структурой и свойствами формируемых наноразмерных пленок, что представляется важным достижением в рамках паспорта специальности 02.00.01 – неорганическая химия, по которой представлена работа. Разработанные процессы могут выступать основой для формирования композитных структур пониженной размерности на полупроводниках $A^{III}B^V$, прежде всего, МОП структур.

Созданные новые оксидные пленки будут успешно конкурировать с SiO_2 при изготовлении омических контактов, защиты боковых граней мезаполосков, создании просветляющих покрытий для зеркал резонаторов Фабри-Перо гетеролазеров на подложках GaAs и InP в системе изорешётчатых твердых растворов GaInAsP, перекрывающих диапазон длин волн 0,8-1,8 мкм.

Степень достоверности результатов и обоснованности выводов диссертационного исследования.

Используемые автором современные методы исследования, такие как 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, позволяют считать полученные экспериментальные результаты надежными и достоверными.

Результаты исследования прошли всестороннюю апробацию: они доложены на престижных международных и всероссийских съездах, конференциях, совещаниях, семинарах, по теме диссертации опубликовано 30 статей.

Результаты диссертации могут быть использованы в организациях и предприятиях электронной промышленности и научных центрах, занимающихся исследованием и разработкой приборов и устройств на основе полупроводников типа $A^{III}B^V$. Материалы диссертации рекомендованы к использованию при разработке учебных курсов для подготовки бакалавров (магистров) по направлениям 04.03.01(04.04.01) – Химия, 04.03.02(04.04.02) – Химия, физика и механика материалов, 22.03.01 (22.04.01) – Материаловедение и технологии материалов, 28.03.00 (28.04.00) – Нанотехнологии и наноматериалы, 11.03.04 (11.04.04) – Электроника и наноэлектроника.

Замечания.

1. Выбор в качестве объектов исследования двух полупроводников A^3B^5 -арсенида галлия и фосфида индия - обусловлен необходимостью установления влияния природы полупроводниковой подложки на процессы формирования, состав и свойства термических оксидных пленок. В чем изначально заключаются принципиальные различия между GaAs и InP при их термическом оксидировании? Почему для осуществления хемостимулированного оксидирования фосфида индия и арсенида галлия были выбраны подложки только ориентации (100)?
2. В тексте диссертации, где рассматриваются результаты исследования методом спектральной эллипсометрии формируемых хемостимулированным синтезом оксидных пленок, упоминаются модели Коши и Бругемана. В главе 2 (раздел 2.6) указано, что для интерпретации экспериментальных данных помимо вышеуказанных, применялись модель пленки с неизвестными оптическими константами и модель модифицированной подложки. Не совсем ясно, каким образом эти модели использовались для интерпретации данных спектральной эллипсометрии?
3. При разработке методики формирования nanoостровков на поверхности фосфида индия (глава 2, стр. 76-77) в качестве варьируемых параметров выбирались длина ванадиевой проволоки, расстояние между взрывающейся проволокой и полупроводниковой подложкой. При этом напряжение, подаваемое на электроды, составляло всегда 110 В. Не указано, рассматривалось ли влияние величины приложенного напряжения на латеральные размеры островков?
4. На рис. 3.7 на стр. 113, рис. 4.17 на стр. 179 шкала на АСМ-изображениях приводится в нм, тогда как на других АСМ-изображениях, например, рис. 5.2 на стр. 218 шкала приводится в мкм. Необходимо было все приводить в одних единицах, что облегчало бы сравнение данных атомно-силовой микроскопии для разных пленок.
5. На рис 4.36, рис. 6.21, где представлены спектры эллипсометрических параметров Ψ и Δ , очень трудно соотнести кривые и соответствующие им номера, понять, к какой кривой относится какой номер.
6. Почему при исследовании воздействия одновременно двух хемостимуляторов автор ограничился только InP? Не было бы логично и для этого случая провести сравнение двух полупроводниковых подложек?

Указанные замечания не влияют на общее высокое качество диссертационной работы.

Заключение.

Диссертация Томиной Е.В. «Хемостимулированное оксидирование GaAs и InP под воздействием d-металлов (Ni, Co, V), их оксидов и композиций оксидов» является завершенной научно-квалификационной работой, в которой решена актуальная научная проблема неорганической химии, и удовлетворяет всем требованиям к докторским диссертациям п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 (в редакции Постановления от 21 апреля 2016 г. № 335), паспорту специальности 02.00.01 – неорганическая химия (п. 1, 5), а ее автор, Томина Елена Викторовна, заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

Официальный оппонент:
ведущий научный сотрудник
лаборатории «Полупроводниковой
люминесценции и инжекционных излучателей»
Центра физики наногетероструктур
ФГБУН «Физико-технический институт
им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук»
доктор технических наук (01.04.10 –
физика полупроводников), профессор

Арсентьев Иван Никитич

194021, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 26
тел.: + 7-(812)-292-7379
e-mail: arsentyev@mail.ioffe.ru

