

ФАНО РОССИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ им. Н.С.
КУРНАКОВА
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК
(ИОНХ РАН)

119991, г. Москва, Ленинский проспект, 31. Тел. (495) 952-0787, факс (495) 954-1279, E-mail: info@igic.ras.ru

№ _____
на № 1001-29-16 от 02.12.2016

«УТВЕРЖДАЮ»

Директор ИОНХ РАН
Чл.-корр. РАН Иванов В.К.


«17» февраля 2017 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации

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 учёной степени доктора химических
наук по специальности 02.00.01 – «Неорганическая химия».

Актуальность темы диссертационной работы.

Диссертационная работа Томиной Елены Викторовны «Хемостимулированное оксидирование GaAs и InP под воздействием d-металлов (Ni, Co, V), их оксидов и композиций оксидов» посвящена установлению механизма воздействия и функций хемостимуляторов в процессах синтеза полупроводниковых и диэлектрических плёнок термическим оксидированием GaAs и InP. Полупроводники A^{III}B^V являются перспективными материалами полупроводниковой электроники, однако

создание гетероструктур на их основе с использованием собственных термических оксидов (как для фосфида индия, так и для арсенида галлия) затруднено вследствие низкого качества оксидных пленок, обусловленного механизмом термического оксидирования этих полупроводников. Изменение механизма процесса термооксидирования GaAs и InP и свойств пленок за счет многофункционального воздействия хемостимуляторов позволяет формировать оксидные полупроводниковые и диэлектрические пленки с приемлемыми характеристиками, что открывает перспективы их использования для создания МДП- и ПДП-структур, являющихся основой для изготовления полевых транзисторов и интегральных схем, фотоприемников, солнечных элементов и различных детекторов, в том числе, и для экологического мониторинга.

С учетом вышеизложенного, тема представленной диссертационной работы, является весьма актуальной.

Исследования по теме диссертации выполнены в рамках аналитической ведомственной целевой программы «Развитие научного потенциала высшей школы» на 2009-2010 гг. в рамках программного мероприятия 1 «Проведение фундаментальных исследований в рамках тематических планов» (№ Г.Р. 01200602176); государственного задания Министерства образования и науки РФ 3.1673.2011 на 2012-2013 гг. (№ Г.Р. 01201263907 от 18.06.2012); государственного задания высшим учебным заведениям в сфере научной деятельности на 2014-2016 годы (проект №225); поддержаны Российским фондом фундаментальных исследований: гранты 03-03-96500-р2003цчр_а, 06-03-96338-р_центр_а, 09-03-97552-р_центр_а, 10-03-00949-а, 13-03-00705-а, 16-43-360595 р_а.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, семи глав основного текста, выводов, списка литературы из 373 наименований. Работа изложена на 342 страницах, включает 52 таблицы и 125 рисунков.

Во введении обоснована актуальность работы, сформулированы её цель и задачи, охарактеризованы научная новизна и практическая значимость результатов, изложены научные положения, выносимые на защиту.

В первой главе проанализированы и обобщены литературные данные по различным методам оксидирования полупроводниковых соединений $A^{III}B^V$. Введено представление о хемостимуляторах, их природе и влиянии на процесс формирования оксидных пленок на $A^{III}B^V$.

Во второй главе приведено обоснование выбора хемостимуляторов; сделан обзор свойств используемых хемостимуляторов (оксидов Ni, Co, V, Pb); описан синтез гетероструктур и методы анализа и измерения свойств пленок d-металлов, оксидов Ni и Co и композиций оксидов V, Ni, Pb на поверхности InP и GaAs

В третьей главе представлены результаты изучения процессов термооксидирования GaAs и InP с магнетронно и термически нанесенными наноразмерными слоями d-металлов (Ni, Co, V) различной толщины.

Четвертая глава посвящена установлению закономерностей хемостимулирующего воздействия слоев NiO, Co_3O_4 , V_2O_5 наноразмерной толщины на поверхности GaAs и InP при термооксидировании этих полупроводников. Доказан каталитический механизм действия V_2O_5 в исследуемых процессах и выявлено влияние природы полупроводниковой подложки на механизм хемостимулированного синтеза наноразмерных пленок.

В пятой главе исследовано влияние nanoостровков V_2O_5 на поверхности фосфида индия на процесс термического оксидирования полупроводника и выявлен каталитический характер процесса на начальном этапе.

В шестой главе установлен механизм действия магнетронно нанесенных композиций оксидов-хемостимуляторов (V_2O_5+PbO и $NiO+PbO$) в процессе термического оксидирования InP и выявлена его зависимость от состава композиции.

В седьмой главе доказан многофункциональный характер действия нанесенных на поверхность GaAs и InP наноразмерных слоев хемостимуляторов на механизм синтеза, состав и свойства формируемых в процессе термооксидирования пленок. Установлена совокупность факторов

хеомостимулированного синтеза, определяющих механизм процесса, состав, структуру и свойства формируемых пленок.

Основной целью диссертационной работы является установление механизма воздействия и функций хеомостимуляторов, магнетронно и вакуумно-термически наносимых на поверхность GaAs и InP и определяющих характеристики формируемых в процессах хеомостимулированного синтеза полупроводниковых и диэлектрических пленок на этих полупроводниках.

Научная новизна диссертационного исследования.

1. Установлен многофункциональный характер действия магнетронно и вакуумно-термически нанесенных на полупроводниковые подложки хеомостимуляторов в процессах синтеза термических оксидных пленок на GaAs и InP, реализующийся за счет смены механизма оксидирования полупроводников с собственного на хеомостимулированный: транзитный – для гетероструктур Ni(Co)/InP(GaAs), V/GaAs, NiO(Co₃O₄)/InP (GaAs), (NiO+PbO)/InP, каталитический – для V/InP и V₂O₅/InP (GaAs), транзитно-каталитический – для (V₂O₅+PbO)/InP .

2. Выявлена взаимосвязанная совокупность факторов хеомостимулированного синтеза наноразмерных пленок термическим оксидированием InP и GaAs, позволяющих задавать механизм процесса термооксидирования полупроводников и целенаправленно изменять состав, структуру и свойства формируемых пленок: природа хеомостимулятора и полупроводниковой подложки, способ его введения в систему и метод нанесения на поверхность полупроводника.

3. Доказано, что именно химическая природа V и V₂O₅ в совокупности с жестким методом магнетронного нанесения их наноразмерных слоев на поверхность InP и GaAs обуславливают каталитический характер воздействия хеомостимулятора в процессах термооксидирования V/InP и V₂O₅/InP (GaAs). Наноразмерные островки V₂O₅ на поверхности InP, выступающие в качестве активных центров роста оксидной пленки, определяют каталитический механизм процесса термооксидирования на начальном этапе. При реализации концентрационно-

зависимого транзитно-каталитического механизма оксидирования гетероструктур V_2O_5+PbO/InP вклад каталитической составляющей увеличивается по мере возрастания содержания V_2O_5 в композиции.

4. Установлены синергетические эффекты совместного воздействия оксидов в композициях V_2O_5+PbO и $NiO+PbO$ в процессах хемостимулированного оксидирования фосфида индия.

5. Впервые с использованием метода спектральной эллипсометрии доказано осуществление в ходе хемостимулированного синтеза кинетического и химического блокирования неокисленного индия в пленки при оксидировании V_2O_5/InP и V_2O_5+PbO/InP , определяемого природой наносимого хемостимулятора и жестким методом его нанесения на поверхность InP и позволяющего формировать образцы с полупроводниковыми и диэлектрическими характеристиками.

Практическая значимость работы.

Системный подход к осуществлению хемостимулированного синтеза термических оксидных пленок с реализацией нескольких функций хемостимуляторов одновременно приводит к эффективному блокированию отрицательного канала связи процессов собственного термооксидирования InP и $GaAs$ (предотвращает диффузию неокисленного индия в пленки и сегрегацию мышьяка на внутренней границе раздела). При этом осуществляется быстрое формирование слабопоглощающих пленок заданной толщины, в том числе и наноразмерного диапазона, с полупроводниковыми и диэлектрическими характеристиками, снижаются рабочие параметры процессов синтеза, предотвращается деградация гетроструктур, целенаправленно изменяются состав и свойства наноразмерных функциональных пленок. Формируемые в ходе хемостимулированного синтеза тонкопленочные гетероструктуры могут быть использованы в технологии производства МДП- и ПДП-структур, являющихся важными активными элементами полупроводниковой электроники.

Значимость полученных результатов диссертационного исследования для развития неорганической химии.

В диссертационной работе Томиной Е.В. решена крупная актуальная научная проблема неорганической химии по созданию системного подхода к реализации ступенчатого хемотримулированного синтеза термических оксидных пленок на InP и GaAs, позволяющего целенаправленно изменять состав и свойства наноразмерных функциональных пленок. Данный подход позволяет выявить и уточнить корреляцию «способ синтеза – состав – структура – свойство» в неравновесных тонкопленочных системах нанометрового масштаба с твердыми реагентами, катализатором и продуктами. Принципиально важным достижением является установление механизма действия хемотримуляторов и реализуемых ими функций в процессах синтеза пленок термоокисидированием фосфида индия и арсенида галлия. Результаты диссертационной работы могут выступать основой для разработки новых процессов создания на поверхности бинарных полупроводников InP и GaAs наноразмерных пленок с различными свойствами, что является одной из приоритетных задач неорганической химии как фундаментальной основы создания функциональных материалов.

Достоверность и обоснованность основных положений и выводов диссертационной работы подтверждены применением современных методов исследований, воспроизводимостью результатов эксперимента, согласованием полученных результатов с литературными данными, а также практической апробацией полученных в работе результатов.

Основные результаты работы доложены и обсуждены на 41 международных и всероссийских конференциях, совещаниях, семинарах. Автором опубликовано 30 печатных работ в изданиях, рекомендованных ВАК России, в том числе 20 статей в журналах, входящих в базу WoS и 3 статьи, входящие в базу Scopus.

Рекомендации по использованию результатов и выводов диссертации.

Представленные в работе методики создания и исследования механизма роста наноразмерных пленок на GaAs и InP, их состава и свойств имеют перспективы использования для разработки и оптимизации процессов

синтеза новых неорганических материалов. Результаты работы рекомендуются для ознакомления и использования в МГУ им. М.В. Ломоносова, Институте металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Институте неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, РХТУ им. Д.И. Менделеева, НИТУ «МИСиС», Санкт-Петербургском государственном университете, Санкт-Петербургском государственном технологическом университете, Южном федеральном университете, Уральском федеральном университете им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, Национальном исследовательском Томском государственном университете, Казанском национальном исследовательском технологическом университете, Нижегородском государственном техническом университете им. Р.Е. Алексеева, Новосибирском государственном техническом университете, Удмуртском государственном университете, Кемеровском государственном университете.

Диссертация изложена в логически последовательной форме, оформлена в соответствии с требованиями ВАК. Автореферат в достаточной степени полно отражает содержание работы и дает представление о достигнутых результатах.

По диссертационной работе имеются **следующие замечания:**

1. Выводы 1 и 2 не совсем корректны и содержат общие положения, очевидность которых достаточно наглядна.
2. В работе практически отсутствуют данные о функциональности полученных результатов, не приводятся характеристики полученных пленок, в частности для создания гетероструктур диэлектрик-полупроводник.
3. Не достаточно полно анализируется степень погрешности при определении толщины пленок как при вакуумно-термическом, так и магнетронном распылении. Нет сравнения их характеристик при использовании различных методов нанесения пленок.
4. Не достаточно выявляется лимитирующая стадия, т.к. идентификация стадий по конечному продукту дает усредненный результат.
5. На рис. 3.18 (стр.135) и рис. 4.23 (стр. 190) отсутствует масштаб на оси y – оси интенсивности, что затрудняет сравнение интенсивностей

пиков фосфатной группировки $[\text{PO}_4^{3-}]$ с изменением температуры оксидирования NiO/InP и глубины проникновения рентгеновского излучения в пленку (метод УМРЭС).

6. В главе 6 автор отмечает значительное улучшение электрофизических характеристик пленок, полученных термооксидированием гетероструктур $(\text{V}_2\text{O}_5+\text{PbO})/\text{InP}$ по сравнению с собственным оксидом на InP. Однако ни в тексте, ни в таблице 6.9 (стр. 268) не проводится сравнение достигнутых параметров с таковыми для пленок, сформированных при оксидировании PbO/InP. Не указано, связано ли наблюдаемое улучшение с добавлением к PbO оксида ванадия и протеканием процесса термического оксидирования по транзитно-каталитическому механизму.

Данные замечания не снижают общую высокую оценку работы, которая выполнена на высоком научном уровне.

Заключение

Диссертационное исследование Томиной Елены Викторовны представляет завершённую научно – исследовательскую работу, выполненную на актуальную тему, в которой решена фундаментальная научная проблема, имеющая существенное значение для развития неорганической химии.

Представленные в работе результаты исследования достоверны, выводы и рекомендации обоснованы. Работа выполнена на высоком теоретическом, экспериментальном и аналитическом уровне. Диссертация соответствует паспорту специальности 02.00.01 – неорганическая химия в п. 1 «Фундаментальные основы получения объектов исследования неорганической химии и материалов на их основе», п. 2 «Дизайн и синтез новых неорганических соединений и особо чистых веществ с заданными свойствами» и п.5 «Взаимосвязь между составом, строением и свойствами неорганических соединений. Неорганические наноструктурированные материалы».

По объёму выполненных исследований, актуальности, научной новизне и практической значимости диссертационная работа Томиной Е.В.

«Хемостимулированное оксидирование GaAs и InP под воздействием d-металлов (Ni, Co, V), их оксидов и композиций оксидов» соответствует требованиям п. 9, 10 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г № 842 (с изменениями Постановления Правительства Российской Федерации от 21 апреля 2016 г. № 335), а ее автор, Томина Елена Викторовна, заслуживает присуждение ей ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.01 – «Неорганическая химия».

Содержание работы, автореферат и отзыв на диссертацию Томиной Е.В. рассмотрены и одобрены на заседании секции «Синтез и изучение новых неорганических веществ и материалов» Ученого совета Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук «16» февраля 2017 года, протокол №2.

Главный научный сотрудник
лаборатории полупроводниковых и диэлектрических материалов
д.х.н., член-корр. РАН



Изотов Александр Дмитриевич

e-mail: izotov@iqic.ras.ru
тел.: +7-495-952-3949

Главный научный сотрудник
лаборатории полупроводниковых и диэлектрических материалов
д.х.н., профессор



Маренкин Сергей Федорович

e-mail: marenkin@rambler.ru
тел.: +7-495-954-5472

