

Отзыв

официального оппонента на диссертационную работу Муслимова Арсена Эмирбеговича « **Управляемая перестройка поверхности кристаллических подложек для формирования эпитаксиальных наноструктур**», представленную на соискание ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 01.04.18 – «Кристаллография, физика кристаллов».

Успехи в создании новых эффективных устройств, с характеристиками, отвечающими современному уровню развития электронной техники, в настоящее время, напрямую связаны с эпитаксией упругонапряженных пленок с требуемой ориентацией. Именно упругонапряженное состояние в эпитаксиальных пленках позволяет реализовать их уникальные свойства, доступные объемным аналогам только в экстремальных условиях. Так, например, мультиферроик BiFeO_3 (BFO) проявляет свои магнитные свойства только в напряженном состоянии. Другим примером может служить экстремально высокое значение коэрцитивного поля в напряженных нестехиометрических пленках CoFe_2O_4 (CFO). При этом выбор оптимальной ориентации подложки может существенно увеличить эффективность устройств на основе эпитаксиальных пленок неполярных или полуполярных ориентаций, как в случае нитридных пленок. Представленные примеры показывают, что подбор подложек по параметрам структурно-геометрического соответствия не всегда оправдан, а роль состояния поверхности подложки и характера химической связи на границе раздела в процессах эпитаксиального наращивания очень велика. Очевидно, что для соответствия требованиям современных технологий микроэлектроники необходим поиск методики создания оптимальной структуры поверхности на внутренней границе раздела фаз в системе растущий слой – подложка, пригодной для формирования пленки с требуемыми параметрами. При этом необходимо существенно снизить влияние таких факторов, как структурно-геометрическое подобие кристаллических решеток и характер кристаллохимических связей.

Диссертация А.Э. Муслимова посвящена обнаружению и обоснованию закономерностей твердофазных превращений в приповерхностных слоях кристаллов различной структуры и химического состава (сапфир, пентаоксид ванадия, карбид кремния) в процессе отжига в различных средах и изучению

возможности управления ими при использовании в качестве подложек для эпитаксиального наращивания наносистем с заданными свойствами.

В диссертации решены следующие задачи:

- выявлены особенности морфологии поверхности сапфира в процессе ее твердофазной перестройки в зависимости от условий термообработки, ориентации (A, C, R) сапфира, величины заданного отклонения вицинальной поверхности от сингулярной грани, обоснованы процессы высокотемпературной эволюции структуры приповерхностных слоев сапфира;
- изучены особенности электрофизических свойств поверхности подложек до и после предростового модифицирования путем облучения электронным пучком и внедрения примесных атомов титана в приповерхностные слои сапфира;
- исследовано ориентирующее влияние особенностей морфологии и заряда поверхности сапфира на процессы формирования наращиваемых пленок;
- исследованы особенности физических свойств металлических, полупроводниковых, сегнетоэлектрических, магнитных пленок на подложках сапфира, полученных методом твердофазного синтеза и изучены зависимости этих свойств от условий получения, структурного совершенства и эпитаксиальных напряжений;
- охарактеризованы процессы твердофазных превращений в приповерхностных слоях кристаллов пентаоксида ванадия в зависимости от условий отжига;
- изучены процессы твердофазных превращений в приповерхностных слоях кристаллов карбида кремния в результате вакуумного отжига и формирования композитных структур на основе железа и графеновых слоев;
- исследовано влияние структуры поверхности подложек сапфира на ее олеофобные свойства.

Диссертация состоит из введения, семи глав, заключения и списка литературы, изложенных на 313 страницах, включает 220 рисунков, 18 таблиц и список литературы из 600 наименований. Диссертация изложена в традиционном стиле. Во введении дана общая характеристика работы, обозначена область, цели и задачи исследования. Сформулированы основные положения диссертации: актуальность, научная новизна, практическая ценность полученных результатов и положения, выносимые на защиту. В *первой главе* представлен литературный обзор работ в области исследования процессов твердофазных превращений в приповерхностных слоях

кристаллических подложек и применение кристаллических подложек с модифицированной поверхностью в современных технологиях. Рассмотрены особенности синтеза эпитаксиальных пленок с использованием твердофазных реакций. Приведены процессы твердофазной рекристаллизации (перестройки) поверхности кристаллов сапфира различных ориентаций. Проанализированы методики формирования микрорельефа на поверхности сапфира и модифицирования электрического рельефа поверхности подложек. Отдельно рассматриваются процессы фазообразования в кристаллах оксидов переходных металлов в процессе отжига и термодеструкция кристаллов SiC в вакууме во встречных потоках металлов с формированием композитных структур металл-графен.

Вторая глава посвящена описанию использованного оборудования и методической части: описанию ростовых установок, отжиговых печей, оборудования для проведения микроскопических, структурно-фазовых, электрофизических и оптических исследований. Рассмотрено использование методик твердометрии в исследовании гетероструктур и приповерхностных слоев сапфировых подложек. Развита методика фазового контраста, которая в совокупности с методами контактной зондовой спектроскопии позволяет проводить идентификацию нанообъектов на рельефной поверхности подложки. Предложена методология проведения измерений и оценки шероховатости для сверхгладких поверхностей с упорядоченной террасно-ступенчатой наноструктурой (ТСН). Исследована однородность рельефа и механических свойств приповерхностных слоев пластин сапфира диаметром 3".

Третья глава относится к исследованиям процессов твердофазной перестройки поверхности подложек сапфира с образованием ТСН. Исследуются особенности процессов формирования ТСН на *A, C, R*-срезах кристаллов сапфира и активационному влиянию ТСН поверхности сапфира на процессы гетерогенного зародышеобразования полупроводниковых пленок ZnO, AlN, CdTe и металлических пленок Au. Предложена методика «закалки» процесса термической перестройки поверхности, заключающаяся в отжиге в течение 20-30 минут и резком охлаждении образцов. Такой подход позволил визуализировать морфологический переход от первоначальных несформировавшихся ступеней к атомно-гладкой структуре. Исследовано влияние упорядоченной ТСН на процессы гетерогенного зародышеобразования материалов с значительной величиной несоответствия параметров решеток, до 18 процентов, и отсутствием структурно-

геометрического подобия решеток. На примере эпитаксиальных пленок ZnO, Au подтверждено, что ступени являются областями стока диффундирующих вдоль поверхности адатомов и предпочтительны в качестве центров гетерогенного зародышеобразования. Приведена оценка притягивающего взаимодействия незаряженного куполообразного наноостровка с равномерно заряженной ступенью, как частного случая электрических границ, существующих на поверхностях диэлектрических кристаллов. Предложена методика твердофазного синтеза эпитаксиальных пленок AlN базисной ориентации на С-срезах сапфира с ТСН путем прямой нитридации предварительно нанесенных на подложку слоев алюминия. Исследован рост пленок теллурида кадмия на структурированной поверхности (0001) сапфира, помещенной под углом 44° к направлению потока пара. Проведены исследования плазменных особенностей спектров поглощения покрытий золота на сапфировой подложке различной морфологии: квазипериодические слои, упорядоченные ансамбли островков золота, неупорядоченный ансамбль монодисперсных и полидисперсных островков золота.

Четвертая глава описывает применение буферных слоев AlN и Au в эпитаксии пленок ZnO на сапфире, исследование их электрофизических параметров. Получены гетероэпитаксиальные пленки ZnO на темплайте AlN/сапфир, имеющие совершенную структуру. Предложен режим нанесения пленок ZnO с высокой скоростью 7-8 нм/с, позволяющий получать покрытия с высокой проводимостью. Методами микроскопии высокого разрешения исследована реальная структура пленок ZnO, нанесенных методом магнетронного напыления на сапфировые (0001) подложки со сверхтонким (менее 0,7 нм) буферным слоем Au с высокой скоростью роста пленок (свыше 2 нм/с). Показано, что управляя морфологией предварительно осажденных буферных слоев золота можно получать различные структуры оксида цинка, включая упорядоченный ансамбль висцерных нанокристаллов высокой степени совершенства.

Пятая глава посвящена изучению влияния предростового модифицирования электрофизических свойств поверхности сапфира на эпитаксиальный рост CdTe. В главе также приводятся результаты исследований олеофобности (отталкивание жиров) поверхности сапфира после полировки и отжига. В результате детальных исследований влияния электрических зарядов и электростатических полей на рост различных веществ на поверхностях диэлектрических кристаллов было установлено, что зародышеобразование протекает независимо от заряда поверхности и

наличия зарядов в осаждаемом паре, а заряд поверхности подложки проявляется в процессе роста при достижении растущими островками определенных размеров. Отрицательный заряд поверхности способствует высокой подвижности растущих наностроек. Предложена методика формирования развитого электрического рельефа поверхности сапфира путем внедрения примеси титана, которая может найти применение в современных эпитаксиальных технологиях. Установлено, что олеофобные свойства сапфировых пластин после химико-механической полировки и дополнительного высокотемпературного отжига значительно возрастает.

Рост пленок Al_2O_3 , BiFeO_3 , CoFe_2O_4 , NiFe_2O_4 , In_2O_3 и оксидов системы $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-In}_2\text{O}_3$ на подложках сапфира различных ориентаций методом твердофазного синтеза и исследование их физических свойств рассматривается в *шестой главе*. Предложена методика формирования напряженных монокристаллических, поликристаллических и аморфных пленок ферритов кобальта и никеля, путем твердофазного синтеза, с целью управления их магнитными свойствами. Разработана методика твердофазного синтеза дискретных нанокристаллов феррита висмута, в которых обнаружен эффект магнитоэлектрического переключения при приложении электрического напряжения $\pm 10\text{В}$ без нанесения обменно-связанных слоев. Представлена методика твердофазного синтеза пленок системы $\text{In}_2\text{O}_3\text{-}\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, обладающих фотопроводящими свойствами в области ультрафиолетового спектра, отжигом на воздухе исходной металлической пленки сплава галлий–индий на подложках сапфира.

Седьмая глава описывает разработанную методику формирования гетероструктур на основе оксидов ванадия с заданными свойствами в приповерхностных слоях сколов (001) кристалла пентаоксида ванадия V_2O_5 с использованием процессов твердофазных превращений. В этой главе также приведен способ формирования композитных структур железа с графеновыми слоями на поверхности кристаллов карбида кремния, который может найти широкое применение в спинтронике и микроэлектронике.

В выводах представлены основные результаты, соответствующие содержанию работы и подводятся её итоги в соответствии с положениями, выносимыми на защиту. Работа изложена грамотным и понятным языком. Многочисленные рисунки тщательно подобраны и наглядно иллюстрируют полученные автором результаты. Автореферат диссертации дает полное представление о работе и отражает все основные важные результаты и выводы. Достоверность и обоснованность выводов убедительно доказаны

автором. Положения, выносимые на защиту, сформулированы четко и последовательно обосновываются в шести главах диссертации.

В целом можно отметить, что А.Э. Муслимовым решена актуальная научно-практическая задача управления процессами перестройки поверхности кристаллических подложек, позволяющая формировать на ней эпитаксиальные наноструктуры с заданными свойствами. Полученные автором диссертации результаты апробированы на всероссийских и международных конференциях. Основные результаты исследований изложены в 34 публикациях в рецензируемых журналах, входящих в перечень ВАК и индексируемых в международных базах.

По диссертации можно сделать следующие замечания:

1. Пункт 2.10 «Оценка погрешности измерений» написан достаточно расплывчато и не дает четкого и однозначного ответа на вопрос о величинах погрешности для всего набора измеренных в диссертации физических величин. Поэтому целесообразно было бы и в тексте диссертации приводить измеренные величины с указанием погрешности их измерений.
2. В пункте 5.1 сообщается об облучении подложек электронами и ионами. Однако ничего не сообщается об их энергиях и дозах облучения. В то же время от этих параметров может существенно зависеть концентрация зародышевых центров, а, следовательно, и процесс кристаллизации наносимой пленки.
3. При исследовании фотопроводимости пленок $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-In}_2\text{O}_3$ не сообщается об интенсивности падающего на образец освещения. В то же время фотопроводимость и механизмы ее определяющие обычно сильно зависят от этого параметра. Также остается не ясным, что понимается под временем релаксации фотопроводимости и по какому закону происходит спад фотопроводимости.
4. На некоторых рисунках цифры и подписи практически не видны (например, рис. 3.25б, 6.3), а на рис. 3.26 зачем-то приведены чисто программные данные, которые никак не расшифровываются и не поясняются в работе.

Указанные замечания не снижают общей ценности и положительной оценки диссертационной работы А.Э. Муслимова. На основании вышеизложенного считаю, что по значимости, объему, актуальности и практической значимости представленная работа отвечает требованиям, предъявляемым к докторским диссертациям ВАК Министерства образования

и науки Российской Федерации и установленным постановлением правительства российской федерации от 24 сентября 2013 г. n 842 «о порядке присуждения ученых степеней», а её автор заслуживает присуждения ему ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 01.04.18 – «Кристаллография, физика кристаллов»

Официальный оппонент –

доктор физико-математических наук, доцент,

ведущий научный сотрудник

П.А. Форш

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», физический факультет.

119991, ГСП-1, г. Москва, Ленинские горы, дом 1, строение 2

Тел.: 8(495)9393922, e-mail: forsh@physics.msu.ru

Подпись П.А. Форша заверяю:

Декан физического факультета МГУ

профессор

04.09.2018 г.



Н.Н. Сысоев