

ОТЗЫВ

*официального оппонента, доктора физико-математических наук,
главного научного сотрудника ФГБУН Института проблем технологии
микроэлектроники и особочистых материалов РАН*

Редькина Аркадия Николаевича

*на диссертацию 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*

1. Актуальность темы диссертации

Современная микро- и наноэлектроника, микросистемная техника в настоящее время бурно развивается, в том числе, за счет расширения спектра материалов, которые служат основой для создания новых поколений приборов и устройств. Одним из путей реализации этой стратегии может служить выращивание эпитаксиальных пленок и структур из разнообразных материалов на относительно доступных подложках из традиционных материалов, таких как сапфир. Вместе с тем, не все перспективные материалы идеально подходят для эпитаксиального роста. В этой связи работа направленная на изучение возможностей управляемой перестройки поверхности кристаллических подложек с целью достижения оптимальных условий для выращивания эпитаксиальных наноструктур безусловно является актуальной. Другой актуальный аспект данного исследования связан с тем, что в современной электронике вопрос кристаллического совершенства пленок зачастую рассматривают через призму их функциональности. Значительное внимание исследователей направлено на поиск материалов с новыми свойствами, которые часто проявляются в напряженных пленках толщиной менее 100 нм. Отмечается, что напряженное состояние в эпитаксиальных пленках некоторых материалов позволяет реализовать свойства, доступные объемным аналогам только в экстремальных условиях. В представленной работе уделено большое

внимание исследованию этого явления. Не менее актуальной является задача по сопоставлению структурных особенностей подложек с функциональными характеристиками полученных на них эпитаксиальных структур, такими как электропроводность, УФ чувствительность, магнитные и оптические свойства. Это, в конечном итоге, позволяет прогнозировать свойства получаемых структур и управлять ими.

2. Новизна полученных результатов

В работе представлены новые научные результаты, многие из которых заслуживают самой высокой оценки и могут быть отнесены к передовому мировому уровню. В частности, можно отметить следующие результаты:

- впервые визуализированы, систематизированы и обоснованы процессы твердофазной рекристаллизации в приповерхностных слоях подложек сапфира разной ориентации в зависимости от условий обработки и отклонения вицинальной поверхности от сингулярной грани, продемонстрирована возможность целенаправленного модифицирования электрофизических свойств поверхности подложек сапфира, способствующих эпитаксиальному разрастанию осажденного вещества;

- показано, что наличие террасно-ступенчатой наноструктуры (ТСН) на поверхности подложек сапфира способствует гетероэпитаксиальному росту слоя, даже при значительном несоответствии параметров решетки на границе раздела (до 18 %);

- на примере эпитаксиальных пленок AlN, ZnO, CdTe, Au подтверждено, что ступени являются областями стока диффундирующих вдоль поверхности атомов и предпочтительны в качестве центров гетерогенного зародышеобразования;

- впервые проведены исследования плазмонных особенностей спектров поглощения золотых покрытий различной морфологии на сапфировой подложке;

- впервые продемонстрирована возможность формирования многослойной структуры V_2O_3 - VO_2 - V_2O_5 за счет твердофазных превращений в приповерхностных слоях кристаллов V_2O_5 . Показано, что в полученных образцах наблюдается пропускание в оптическом диапазоне и переход в низкоомное состояние при температуре 61.5°C ;

- предложена методика формирования напряженных монокристаллических, поликристаллических и аморфных пленок ферритов кобальта и никеля, позволяющая управлять их магнитными свойствами. Получены дискретные нанокристаллы феррита висмута, в которых обнаружен эффект магнитоэлектрического переключения при приложении электрического напряжения ± 10 В без нанесения обменно-связанных слоев.

3. Научная и практическая значимость полученных результатов.

Научная значимость диссертации состоит в полученных результатах, имеющих общенаучное значение, которые открывают новые возможности для проведения различных фундаментальных и прикладных исследований. К ним можно отнести результаты по визуализации, систематизации и практической реализации процессов твердофазной рекристаллизации в приповерхностных слоях подложек сапфира разной ориентации в зависимости от условий обработки и отклонения вицинальной поверхности от сингулярной грани. Эти знания могут успешно использоваться при проведении подобных исследований на других подложечных материалах. К фундаментальным научным достижениям можно отнести результаты, демонстрирующие возможность целенаправленного модифицирования электрофизических свойств поверхности подложек сапфира, способствующих эпитаксиальному разрастанию осажденного вещества. Безусловно, важным фундаментальным результатом является демонстрация влияния предварительной целенаправленной обработки подложек на свойства выращенных пленок и структур, что, в конечном итоге, позволяет управлять этими свойствами.

Полученные в работе результаты имеют также большую практическую значимость, связанную, прежде всего, с разработкой новых методов формирования и исследованием характеристик функциональных пленок и структур. Сюда можно отнести результаты по управляемой твердофазной рекристаллизации (перестройки) поверхности сапфира путем формирования высокопериодичных ТСН, которые могут найти широкое применение в эпитаксиальных технологиях и для формирования упорядоченных низкоразмерных систем. Разработаны технологии формирования высококачественных тонкопленочных материалов (CdTe , Ga_2O_3 , ZnO , AlN , Fe_2O_3 , In_2O_3 , TiO_2 , BiFeO_3 , NiFe_2O_4 , CoFe_2O_4), перспективных для создания устройств микроэлектроники и микросистемной техники. Развита в представленной работе методика идентификации островков золота на сапфире с ТСН в перспективе может применяться для фазового анализа низкоразмерных систем с периодическим рельефом. Методика формирования покрытий золота на подложке сапфира (включая квазипериодические слои, ансамбли упорядоченных и монодисперсных островков золота), в оптических спектрах поглощения которых наблюдаются плазмонные особенности, перспективна в оптоэлектронике и технологии изготовления сенсорных устройств. Разработанные основы твердофазного синтеза пленок ферритов никеля и кобальта различного структурного совершенства позволяют изменять магнитные свойства пленок, с учетом напряжений и магнитострикционных эффектов в широком диапазоне величин. Пленки оксидов системы $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-In}_2\text{O}_3$ чувствительные к излучению в «солнечно-слепой» области УФ спектра перспективны для создания приборов дистанционного анализа и диагностики в пожарной безопасности и других сферах. Разработанная методика 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 перспективна в микроэлектронике. В целом, можно отметить в диссертации большое

количество результатов, потенциально пригодных для практического применения.

4. Достоверность полученных результатов

Методики получения и исследования материалов и наноструктур, а также устройств на их основе, очень подробно описаны во 2-ой главе диссертации. Для проведения исследований привлечено большое количество методов, таких как растровая и высокоразрешающая просвечивающая электронная микроскопия, дифракция быстрых электронов, рентгеновская дифрактометрия, оптическая спектроскопии, спектроскопия комбинационного рассеяния и другие, с применением современных приборов и оборудования. Выполнен большой объем исследований с помощью различных вариантов зондовой микроскопии. Основные выводы, сделанные в работе убедительно подкреплены большим количеством взаимодополняющих экспериментальных и расчетных данных. Результаты работы неоднократно докладывались и обсуждались на престижных международных конференциях. По результатам исследований опубликовано большое число научных статей в ведущих российских журналах. Поэтому достоверность результатов диссертационной работы Муслимова А.Э. не вызывает сомнения.

5. Содержание и структура диссертации

Диссертация состоит из введения (общая характеристика работы), семи глав, основных выводов и списка цитированной литературы из 600 наименований. Во **введении** обсуждается актуальность предложенного диссертационного исследования. **Глава 1** посвящена анализу известных ранее результатов твердофазной рекристаллизации с формированием террасно-ступенчатой наноструктуры (ТСН) поверхности подложек сапфира, который показывает отсутствие понимания экспериментально наблюдаемых особенностей морфологии в результате твердофазных превращений в

приповерхностных слоях кристаллов. Отмечается отсутствие данных о начальных этапах формирования ступеней, об особенностях морфологии и термической эволюции ТСН в зависимости от направления разориентации, исходной шероховатости пластин. Приводятся и анализируются результаты исследований эпитаксиального роста пленок оксида цинка ZnO, нитрида алюминия AlN, теллурида кадмия CdTe на подложках сапфира. Отмечается отсутствие в литературе данных о роли заряда в эпитаксии и формировании сплошного слоя. Приведен сравнительный анализ работ по эпитаксии пленок β -Ga₂O₃ с детекторными свойствами в “солнечно-слепом” УФ диапазоне. Анализируются результаты получения эпитаксиальных пленок ферритов висмута, никеля, кобальта на различных подложках. Важной чертой исследований и разработок новых оптических устройств последних лет является стремление характерных размеров их элементов к нанометровому масштабу. Это обстоятельство приводит, в частности, к задаче роста однородных слоев золота толщиной порядка 1-2 нм, оптические свойства которых не описываются с помощью локальной диэлектрической проницаемости. Проведенный анализ показал, что, используя методику термического отжига и варьируя средой проведения процесса, можно не только перестраивать поверхность, активируя ее геометрический и электрический рельеф, но и на базе оксидов переходных металлов формировать новые материалы с уникальными свойствами. Обсуждается перспективность методики стандартной вакуумной термодеструкции карбида кремния во встречном малом потоке материала с заданными свойствами.

В главе 2 дано описание исследовательского оборудования для получения и исследования эпитаксиальных пленок полупроводниковых, металлических, диэлектрических, сегнетоэлектрических и магнитных материалов. Дано описание методик зондовой микроскопии, твердомерии, которые в комплексе с электронной микроскопией, а также рентгеновскими, электронографическими методами позволяют исследовать процессы перестройки поверхности монокристаллических подложек.

Продемонстрирована неоднородность механических свойств и топографии поверхности различных областей 3" пластины R-сапфира, которая связывается с особенностями структуры. Предложена и опробована методика, позволяющая идентифицировать наноразмерные структуры, нанесенные на рельефную подложку. Предложена методика оценки шероховатости поверхности пластин с ТСН. Проведено сравнение рельефа и параметров шероховатости поверхностей сапфировых пластин с различным качеством полировки и установлено существование размерного эффекта, заключающегося в том, что с уменьшением величины шероховатости поверхности распределение высоты рельефа меняется от стохастического к регулярному. Показано, что конечной ненулевой шероховатостью обладает любая кристаллическая поверхность, а экспериментально определяемая величина зависит от разрешающей способности прибора.

В главе 3 с использованием методики “закалки” и методов АСМ исследован этап первоначальной стадии формирования ТСН на поверхности R-среза сапфирового кристалла. Предложен механизм, учитывающий снижение температуры плавления для рыхлого слоя вещества с высоким значением отношения поверхностной энергии к объемной и формирование “жидкоподобного” осадка. Экспериментально показаны морфологические особенности формирования и дальнейшего разрастания под действием внешних воздействий ТСН плоскостей A,R,C- сапфира, в зависимости от направления разориентации. Исследовано влияние упорядоченной ТСН на процессы гетерогенного зародышеобразования материалов с значительной величиной несоответствия параметров решеток, до 18%, и отсутствием структурно-геометрического подобия решеток. На примере эпитаксиальных пленок ZnO и Au подтверждено, что ступени являются областями стока диффундирующих вдоль поверхности адатомов и предпочтительны в качестве центров гетерогенного зародышеобразования. Предложена методика твердофазного синтеза эпитаксиальных пленок AlN базисной ориентации на C-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. Выполнена характеристика дифракционными и микроскопическими методами неполярных пленок AlN, полученных методом твердофазного синтеза на R-срезе сапфира. Исследовано влияние геометрической перестройки поверхности подложек (0001) сапфира с формированием ТСН на эпитаксию золота, а также найдены условия формирования квазипериодического слоя золота, геометрически упорядоченных, монодисперсных и эпитаксиальных ансамблей островков золота. Проведены исследования плазмонных особенностей спектров поглощения покрытий золота на сапфировой подложке различной морфологии: квазипериодические слои, упорядоченные ансамбли островков золота, неупорядоченный ансамбль монодисперсных и полидисперсных островков золота.

В **главе 4** приведены результаты процессов получения гетероэпитаксиальных пленок ZnO на темплайте AlN/сапфир, имеющих совершенную структуру (полуширина кривой дифракционного отражения менее $3''$, высокие значения подвижности - $195 \text{ см}^2/\text{с}$). Предложен режим нанесения пленок ZnO с высокой скоростью 7-8 нм/с, позволяющий получать покрытия с высокой проводимостью. Показано, что, управляя морфологией предварительно осажденных буферных слоев золота, можно получать различные структуры оксида цинка, включая упорядоченный ансамбль висцерных нанокристаллов высокой степени совершенства.

В **главе 5** в результате детальных исследований влияния электрических зарядов и электростатических полей на рост различных веществ на поверхностях диэлектрических кристаллов 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. Показано, что на подложках TiO_2 /сапфир растут поликристаллические пленки CdTe. В случае нанесения пленки титана толщиной 5 нм и отжига до температуры 1400°C наблюдается полное встраивание титана в приповерхностный слой сапфира. На такой поверхности наблюдается эпитаксиальный рост пленок (111) CdTe параллельно (0001) сапфира при температуре 350°C . С использованием АСМ выполнено исследование взаимодействия поверхности сверхгладких сапфировых пластин с каплями олеиновой кислоты, имитирующими выделения с пальцев человека. При сравнении пластин, подвергнутых только химико-механической полировке, и пластин с ТСН, установлено, что последние отличаются существенно более высокой олеофобностью.

В главе 6 методами электронографии, электронной и зондовой микроскопии изучено строение пленок, полученных отжигом на воздухе и в азоте предварительно нанесенных слоев металлического алюминия на (0001) поверхность сапфировых пластин. Предложена методика формирования микрорельефа с заданными параметрами на сапфировых подложках, перспективная для применения в нитридных технологиях. Выполнена структурная, электрофизическая и оптическая характеристика тонких пленок системы $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3 - \text{In}_2\text{O}_3$ с различным соотношением исходных компонентов в сплаве In-Ga на подложках сапфира, полученных методом твердофазного синтеза. Продемонстрирована зависимость электрических и фотопроводящих свойств от структурно-фазового состава пленок. Методом твердофазного синтеза получены пленки ферритов никеля и кобальта на подложках сапфира с перестроенной геометрией поверхности в виде ТСН и исследована зависимость их магнитных свойств от условий получения, структуры и псевдоморфного состояния. Показано влияние сжимающих напряжений и магнитострикции на магнитные свойства in-plane и out-of-plane геометрии измерений. В работе исследованы процессы твердофазного синтеза пленок феррита висмута на ромбоэдрической плоскости сапфира и визуализирована сегнетоэлектрическая доменная структура методом микроскопии

пьезоотклика. Исследованы процессы формирования зернистых пленок систем $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ –BFO и $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ -BFO на сапфире, в которых обнаружен эффект магнитоэлектрического переключения.

Глава 7 посвящена комплексным исследованиям поверхности (001) скола монокристалла пентаоксида ванадия (V_2O_5) в процессе его вакуумного отжига. СТМ-исследование поверхности образца поверхности свежего (001) скола монокристалла V_2O_5 показало, что полученное изображение позволяет с высокой точностью определить геометрические параметры решетки кристалла V_2O_5 . Впервые выявлены закономерности процессов перестройки поверхностных слоев сколов (001) кристалла пентаоксида ванадия в процессе вакуумного отжига. Показано, что в приповерхностной области кристалла V_2O_5 формируются многослойная структура низших оксидов, с общим уменьшением сопротивления и переходом в низкоомное состояние при температуре 61.5°C . Проведено исследование влияния потоков металлического железа на формирование слоев графена на поверхности монокристаллов карбида кремния в процессе его вакуумной термодеструкции. Установлено, что структура графеновых слоев зависит от миграционной активности атомов железа, осаждаемых на поверхность карбида кремния в процессе вакуумной термодеструкции.

Диссертация содержит 313 страниц, включая 220 рисунков и 18 таблиц. Основные результаты диссертации представлены в 43 публикациях, из них 34 статьи в изданиях, входящих в утвержденный ВАК перечень ведущих рецензируемых научных изданий и 1 глава в сборнике.

6. Замечания

1. Методическая часть, относящаяся к зондовым методам исследования, описана излишне подробно (более 35 страниц).

2. Исследование свойств пленок ZnO на подложках, подготовленных различным образом, выявило очень большое различие их электрофизических параметров (табл. 4.1). В частности, концентрация носителей заряда у пленок на композитных подложках AlN/сапфир более чем на три порядка ниже, чем

у пленок на подложках сапфира с ТСН. Автор связывает это с более совершенной границей раздела и меньшим количеством дефектов в пленках оксида цинка на подложках AlN/сапфир. Было бы неплохо подтвердить эти выводы путем сравнения спектров фотолюминесценции пленок ZnO, полученных на разных подложках.

3. Не совсем корректно относить к твердофазным химическим реакциям рост эпитаксиальных пленок AlN на сапфире при прямой высокотемпературной нитридации предварительно нанесенных слоев алюминия. Судя по описанному механизму, первоначально происходит взаимодействие пленки жидкого металла с газовой средой (азотом) с образованием нитрида алюминия. Далее при высокой температуре формируется ориентированная монокристаллическая пленка AlN на подложке за счет твердофазных превращений, которые, строго говоря, не являются химической реакцией. То же можно сказать о процессе роста эпитаксиальных пленок системы $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-In}_2\text{O}_3$;

4. Не приведены спектр излучения и мощность источника УФ излучения, использованного при исследованиях фотопроводящих свойств пленок системы $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-In}_2\text{O}_3$ в «солнечно-слепой» области спектра (раздел 6.4). Не показано, как величина отклика зависит от интенсивности облучения.

5. Положения, выдвинутые на защиту, в целом адекватно отражают суть диссертации. Однако первое положение сформулировано слишком многословно. Можно было бы ограничиться только первым предложением. В пятом положении объединены два различных по сути результата.

6. Имеются мелкие замечания, связанные с неточностями и опечатками. Например, подпись к рис. 3.62 частично не соответствует рисунку. Не понятно, какие единицы показаны на оси абсцисс на рис. 5.6 и 5.8(б).

Общие заключения по диссертационной работе

Указанные недостатки не являются принципиальными и не влияют на общую положительную оценку диссертационной работы. По своей

актуальности, объёму исследований и значимости научных результатов диссертация Муслимова Арсена Эмирбеговича является самостоятельной завершённой научно-квалификационной работой, которую можно квалифицировать как крупное научное достижение. Его результатом является создание научных основ управляемой перестройки поверхности кристаллических подложек для формирования эпитаксиальных наноструктур. Диссертация аккуратно оформлена и четко изложена.

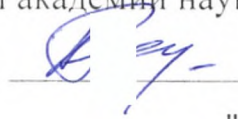
Тема и содержание диссертации соответствует паспорту научной специальности 01.04.18 – Кристаллография, физика кристаллов. Основное содержание диссертации в полном объеме отображены в автореферате. Все научные выводы, рекомендации и положения, выносимые на защиту, представлены в публикациях автора. Работа полностью удовлетворяет всем требованиям пункта 9 Положения ВАК РФ «О порядке присуждения ученых степеней», предъявляемых к диссертациям на соискание ученой степени доктора физико-математических наук по научной специальности 01.04.18 – Кристаллография, физика кристаллов. Соискатель, Муслимов Арсен Эмирбегович, заслуживает присуждения ему учёной степени доктора физико-математических наук по специальности 01.04.18 – Кристаллография, физика кристаллов.

Официальный оппонент,

доктор физико-математических наук,

(научная специальность – 05.27.01 – Твердотельная электроника, радиоэлектронные компоненты, микро- и наноэлектроника, приборы на квантовых эффектах)

ФГБУН Институт проблем технологии микроэлектроники и особо-чистых материалов Российской академии наук

 Редькин Аркадий Николаевич
" 3 " сентября 2018 г.

Подпись Редькина Аркадия Николаевича заверяю:

Заместитель директора

ИПТМ РАН по научной работе

Д.В. Иржак



3 " сентября 2018 г.

Сведения о лице, предоставившем отзыв:

Место работы: ФГБУН Институт проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов Российской академии наук

Почтовый адрес: 142432, Московская обл., г. Черноголовка, ул. Академика Осипьяна, д. 6, ИПТМ РАН.

Телефоны: служ. тел. 8(49652) 44143

e-mail: arcadii@iptm.ru