

## ОТЗЫВ

*официального оппонента о диссертационной работе Безбабного Дмитрия Александровича «Исследование формирования, структуры и свойств пленок полупроводниковых силицидов кальция на Si (111)», представленной на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.10 – физика полупроводников.*

Полупроводниковые силициды щелочноземельных металлов в настоящее время привлекают возрастающее внимание исследователей, как с точки зрения получения фундаментальных знаний об их свойствах, так и с целью их практического использования в различных электронных устройствах. Фундаментальный интерес к ним вызван необходимостью изучения механизмов их роста на кремниевых подложках и изучением их оптических, электрических и термоэлектрических свойств, что связано с возможностью изменения их свойств в тонких пленках за счет эффектов напряжения кристаллической решетки и соответствующих изменений в электронной плотности состояний. Практический аспект использования систем с тонкими пленками щелочноземельных силицидов состоит в создании датчиков различных физических величин, включая фотоэлектрические и термоэлектрические преобразователи.

Диссертационная работа Д.А. Безбабного посвящена исследованию процессов формирования, параметров электронной структуры, оптических и электрических свойств тонких (двумерных) и толстых пленок полупроводникового силицида кальция с повышенной концентрацией кремния ( $\text{Ca}_3\text{Si}_4$ ), который в отличие от полупроводникового силицида кальция ( $\text{Ca}_2\text{Si}$ ) практически не исследован. Известны лишь теоретические работы, которые предсказывают существование такого полупроводникового силицида ( $\text{Ca}_3\text{Si}_4$ ) в системе кальций-кремний. Это вызвано узкой областью ее гомогенности и сложностью получения данного силицида при твердофазной эпитаксии. В предварительных экспериментах было обнаружено, что полупроводниковый силицид кальция с составом близким к

$\text{Ca}_3\text{Si}_4$  формируется при реактивной эпитаксии из источника кальция на атомарно-чистом кремнии, но диапазон скоростей осаждения кальция, необходимый для его получения, в настоящее время не исследован. Соответственно, не разработаны способы, позволяющие выращивать пленки данного силицида различной толщины. Предварительная подготовка поверхности путем формирования слоя аморфного кремния или  $\text{Mg}_2\text{Si}$  может изменить кинетику формирования силицидов кальция ( $\text{Ca}_3\text{Si}_4$  или  $\text{Ca}_2\text{Si}$ ) и последовательность образуемых фаз. Этот подход в настоящее время также не исследован. Не исследуемым остается вопрос роста кремния поверх данных силицидов. Решение этой проблемы позволит подойти к созданию гетероструктур  $\text{Si}/\text{Ca}_3\text{Si}_4/\text{Si}(111)$  и  $\text{Si}/\text{Ca}_2\text{Si}/\text{Si}(111)$ , которые могут обладать интересными фотоэлектрическими и термоэлектрическими свойствами.

В диссертационной работе Д.А. Безбабного анализируются также и процессы формирования двойных гетероструктур  $\text{Si}/\text{Ca}_2\text{Si}/\text{Si}(111)$  и  $\text{Si}/\text{Ca}_3\text{Si}_4/\text{Si}(111)$ , проведены исследования полученных структур, их оптических, электрических, термоэлектрических и фотолюминесцентных свойств.

Результаты исследований свидетельствуют в пользу накопления фундаментальных знаний о системе Ca-Si и развития тонкопленочных кремниевых технологий в целом, поэтому актуальность и важность диссертационной работы Д.А. Безбабного не вызывает сомнений.

Работа состоит из введения, пяти глав, заключения и списка цитируемой литературы, содержит 126 страниц машинописного текста, 55 рисунков и список цитируемой литературы из 77 наименований.

Во введении обоснована актуальность темы исследования, формулируются цель и задачи диссертационной работы, ее научная новизна и практическая ценность, изложены основные защищаемые положения и описана структура диссертации.

В первой главе приводится обзор теоретических и практических результатов особенностей формирования, структуры и свойств силицидов щелочноземельных металлов, их зонной энергетической структуры, а также

рассмотрены процессы формирования и свойств гетероструктур со встроенными полупроводниковыми силицидами хрома, железа и магния на кремниевых подложках.

В соответствии с направлением дальнейшего исследования автором собраны и представлены в первой главе сведения о механизмах и условиях формирования полупроводниковых силицидов кальция на поверхностях кремния с ориентацией (111).

**Вторая глава** посвящена краткому изложению методов, использованных в данной диссертационной работе (ЭОС, ХПЭЭ, ПЭМ, АСМ, оптической спектроскопии, спектроскопии комбинационного рассеяния света, дифференциальной отражательной спектроскопии (ДОС) и фотолюминесцентной спектроскопии). В главе приведены, методы очистки образцов, расчетов скоростей осаждения, расчета оптических функций из спектров ДОС.

**В третьей главе** представлена общая схема ростовых экспериментов по формированию силицидов  $\text{Ca}_2\text{Si}$  и  $\text{Ca}_3\text{Si}_4$ . По данным ЭОС и ХПЭЭ показано, что формирование нанокристаллической пленки силицида кальция с составом  $\text{Ca}_2\text{Si}$ , наблюдается при температуре  $130^\circ\text{C}$  в процессе как осаждения на предварительно сформированный слой аморфного кремния, так и на тонкую пленку  $\text{Mg}_2\text{Si}$ . При осаждении Ca на слой  $\text{Mg}_2\text{Si}$  происходит выход части атомов магния на поверхность образца и формирование сплошного слоя  $\text{Ca}_2\text{Si}$ . Показано, что  $\text{Ca}_2\text{Si}$ , сформированный обоими способами, по данным оптической спектроскопии является непрямозонным полупроводником с шириной запрещенной зоны  $0,68\text{--}0,70$  эВ, состоит из наноразмерных зерен, характеризуется КРС-пиком  $352\text{ см}^{-1}$  с малой интенсивностью, что подтверждает малый объем наноразмерных зерен в структуре пленки.

Исследование кристаллической структуры путем расчета картины ПМД позволило установить, что выращенная пленка состоит из поликристаллических зерен со структурой  $\text{Ca}_3\text{Si}_4$ .

Методом оптической спектроскопии и температурных исследований сопротивления в широком диапазоне температур определено, что оба типа пленок ( $\text{Ca}_2\text{Si}$  и  $\text{Ca}_3\text{Si}_4$ ) имеют непрямую запрещенную зону с шириной 0,63 эВ для  $\text{Ca}_3\text{Si}_4$  и 0,68–0,70 эВ для  $\text{Ca}_2\text{Si}$ . Показано, что высокая прозрачность пленок  $\text{Ca}_2\text{Si}$  наблюдается во всем диапазоне энергий от 1,0 до 0,1 эВ, а для пленок  $\text{Ca}_3\text{Si}_4$  наблюдается интенсивное поглощение в области энергий ниже края фундаментального поглощения (0,6–0,1 эВ), что связано с плазменным отражением при высокой концентрации свободных носителей в  $\text{Ca}_3\text{Si}_4$ .

В четвертой главе исследован рост кремния поверх наноразмерных островков и двумерной фазы силицидов кальция  $\text{Ca}_2\text{Si}$  и  $\text{Ca}_3\text{Si}_4$ , а также их оптические свойства. Установлено по данным АСМ, что в зависимости от толщины осажденного слоя кальция в ДГС формируются нанокристаллиты или сплошной слой  $\text{Ca}_3\text{Si}_4$ , а рост кремния сопровождается выходом части нанокристаллов  $\text{Ca}_3\text{Si}_4$  на поверхность. Это приводит к появлению интенсивных пиков КРС от пленки  $\text{Ca}_3\text{Si}_4$  (344, 389 и 416  $\text{см}^{-1}$ ), которые по положению хорошо совпадают с пиками для незакрытых пленок  $\text{Ca}_3\text{Si}_4$ .

Результаты спектроскопии КРС для образцов, выращенных методом МЛЭ кремния с различными толщинами осажденного Ca (76, 30 и 3 нм) показали наличие двух КРС-пиков с максимальной интенсивностью (389 и 416  $\text{см}^{-1}$ ) и с малой интенсивностью (344  $\text{см}^{-1}$ ). Результаты исследования КРС микроскопии для этих значений КРС-сдвигов показали, что оба интенсивных пика соответствуют только одной формируемой фазе ( $\text{Ca}_3\text{Si}_4$ ) в выращенных гетероструктурах.

К основным результатам диссертационной работы, имеющим научную и практическую значимость, можно отнести следующее:

1. Установлено, что формирование нанокристаллической пленки силицида кальция с составом  $\text{Ca}_2\text{Si}$  наблюдается при температуре 130 °С в процессе как осаждения на предварительно сформированный слой аморфного кремния, так и на тонкую пленку  $\text{Mg}_2\text{Si}$ . Осаждение кальция методом реактивной эпитаксии на Si (111)  $7\times 7$  подложку при 500 °С приводит к формированию

поликристаллического полупроводникового силицида кальция с кристаллической структурой, отличной от пяти известных силицидных фаз ( $\text{Ca}_2\text{Si}$ ,  $\text{CaSi}$ ,  $\text{Ca}_5\text{Si}_3$ ,  $\text{Ca}_{14}\text{Si}_{19}$ ,  $\text{CaSi}_2$ ), что по мнению автора, позволяет ее отнести к гексагональной решетке  $\text{Ca}_3\text{Si}_4$ .

2. Методами оптической спектроскопии установлено, что пленки  $\text{Ca}_2\text{Si}$  и  $\text{Ca}_3\text{Si}_4$  обладают непрямым фундаментальным переходом:  $E_g = 0,68$  эВ и  $E_g = 0,63$  эВ, соответственно. Анализ данных модуляционной оптической спектроскопии, полученных при комнатной температуре, показал существование прямых межзонных переходов при 0,89 эВ и 0,912 эВ с большой силой осциллятора в толстых пленках  $\text{Ca}_3\text{Si}_4$  и отсутствие подобных прямых межзонных переходов в пленках  $\text{Ca}_2\text{Si}$ .

3. Доказано, что два интенсивных КРС-пика  $389\text{ см}^{-1}$  и  $416\text{ см}^{-1}$  и слабый КРС-пик  $344\text{ см}^{-1}$  относятся только к одной силицидной фазе. В пленках  $\text{Ca}_2\text{Si}$  замечен только слабый пик при  $352\text{ см}^{-1}$ , что подтверждает слабую кристаллизацию выращенных пленок.

4. Установлено, что пленка  $\text{Ca}_3\text{Si}_4$  сохраняет свой состав во время отжига при  $500\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 30 минут, а для пленок  $\text{Ca}_2\text{Si}$  при 30-минутном отжиге при  $130\text{ }^\circ\text{C}$  наблюдается частичное разложение силицидной фазы.

5. В пленках  $\text{Ca}_3\text{Si}_4$  обнаружено формирование плазменного минимума в спектрах отражения при энергиях 0,8–0,1 эВ, что доказывает наличие в них высокой плотности свободных носителей, которые по данным метода горячего зонда являются электронами.

6. Впервые в двойных гетероструктурах  $\text{Si}/\text{Ca}_3\text{Si}_4/\text{Si}(111)$  при 5 К обнаружена слабая фотолуминесценция в диапазоне энергий фотонов 0,9–1,0 эВ. Установлено, что в зависимости от толщины осажденного слоя кальция в двойных гетероструктурах формируются нанокристаллиты или сплошной слой  $\text{Ca}_3\text{Si}_4$ , а рост кремния сопровождается выходом части нанокристаллитов  $\text{Ca}_3\text{Si}_4$  на поверхность.

7. Рост слоя кремния при  $100\text{ }^\circ\text{C}$  толщиной 48 нм поверх тонкого слоя  $\text{Ca}_2\text{Si}$  приводит к встраиванию слоя силицида в монокристаллический кремний на

глубину до 20 нм по данным поперечных срезов ПЭМ с высоким разрешением, что соответствует формированию двойной гетероструктуры a-Si/Ca<sub>2</sub>Si/Si(111) со встроенным слоем Ca<sub>2</sub>Si.

8. Поперечный электрический транспорт в двойных гетероструктурах со встроенным слоем Ca<sub>2</sub>Si, выращенном на прекурсоре Mg<sub>2</sub>Si, обусловлен растворением атомов магния в кремнии на глубину до 1,5 мкм и появлением донорных уровней магния с энергией активации 240 мэВ и плотностью до  $7,3 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ .

**Достоверность научных результатов** заключается в последовательном и корректном применении современных методов анализа морфологии и структуры поверхности, методов исследования фазового состава и электронной структуры, оптических и электрических свойств выращиваемых нанообъектов и их согласованности с результатами работ других исследовательских групп.

**Новизна результатов** не вызывает сомнений и подтверждается публикациями диссертанта. По теме исследования автором опубликовано 10 работ, 5 из которых в журналах, входящих в перечень изданий ВАК РФ.

**Данная работа делает вклад** в развитие отдельных вопросов физики полупроводников, поскольку в ней выполнены систематические исследования способов формирования и полупроводниковых свойств низкоразмерного силицида кальция в кремниевой матрице, имеющие заметное значение для дальнейшего развития кремниевой гетероэлектроники.

**Среди недостатков работы** можно отметить следующие:

- не выполнен расчет оптических функций  $n$  и  $k$  по результатам измерений ДЭС спектров

- не получены картины ДМЭ для фазы силицида Ca<sub>3</sub>Si<sub>4</sub>

Однако эти замечания ни в коей мере не оспаривают достоверность полученных в диссертационной работе результатов, которые имеют приоритетный характер, и не уменьшают ее ценность, учитывая объем

проделанной работы и достаточное количество экспериментальных сведений по формированию и полупроводниковым свойствам низкоразмерного силицида кальция и наногетероструктур на его основе.

Представленный автореферат достаточно полно отражает содержание диссертации. Текст диссертации написан ясно и лаконично. Работа прошла серьезную апробацию, основные результаты диссертации были изложены на международных и российских конференциях. Объем и оформление диссертации не вызывает замечаний.

Считаю, что по актуальности, новизне, уровню, объему и научной значимости полученной информации настоящая диссертационная работа удовлетворяет всем требованиям Положения ВАК РФ, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор, Безбабный Дмитрий Александрович, заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.10 – физика полупроводников.

Официальный оппонент д.х.н.

18 февраля 2014 г.



С.Л. Синебрюхов

Подпись С.Л. Синебрюхова, д.х.н., с.н.с. ИХ ДВО РАН удостоверяю.

Ученый секретарь ИХ ДВО РАН, к.х.н.



Д.В. Маринин