

«Утверждаю»

Проректор по научной работе

Национального исследовательского

университета «МИЭТ»

д.т.н., профессор Гаврилов С.А.

«24» Марта 2014 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Национальный исследовательский университет «МИЭТ» на диссертационную работу Горошко Дмитрия Львовича «Полупроводниковые нанокомпозиты на основе кремния и силицидов», представленной на соискание ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 01.04.10 – «Физика полупроводников»

Диссертационная работа Горошко Д.Л. посвящена созданию нанокомпозитных гетероструктур на основе нанокристаллитов полупроводниковых силицидов, встроенных в кремниевую матрицу, и определению их кристаллической структуры, оптических, электрических, люминесцентных и термоэлектрических свойств. Актуальность работы обусловлена тем, что в настоящее время требуется наличие не только высокоэффективных, но и оптимальных с точки зрения КПД/стоимость полупроводниковых приборов. Кроме того, значительное внимание уделяется также экологическим аспектам производства и эксплуатации таких изделий. С этой точки зрения нетоксичные силициды железа, хрома и магния, включающие широко распространенные в природе химические элементы, обладают неоспоримым преимуществом перед приборами на основе арсенида галлия или соединений теллура.

Одним из основных методов формирования преципитатов и сплошных слоев силицидов переходных металлов в кремнии является метод ионной имплантации. В частности, данный метод позволяет сформировать кремниевые гетероструктуры со встроенными преципитатами или

сплошными слоями β -FeSi₂, обладающие полосой электролюминесценции в области 1.5-1.6 мкм. Однако, для синтеза β -FeSi₂ и рекристаллизации кремния после имплантации требуется высокотемпературный (до 900 °C) и длительный (до 20 часов) отжиг, который может привести к значительной диффузии примеси в кремнии, а значит, он практически исключает возможность интеграции излучающей кремниевой гетероструктуры с другими элементами интегральной микросхемы. Преодолеть это затруднение позволит формирование полупроводниковых силицидов в виде НК, встроенных в кремниевую матрицу методом молекулярно-лучевой эпитаксии, который не требует высокотемпературного отжига.

Кремниевые гетероструктуры со встроенными нанокристаллитами полупроводниковых силицидов фактически являются новыми композитными материалами для кремниевой микро- и наноэлектроники; на момент начала представленной работы не были определены подходы к их созданию и не были исследованы особенности их оптических и электрических свойств, а также не было попыток использовать такие материалы для создания приборных структур, что является актуальным для физики полупроводников и полупроводниковых приборов на базе кремниевой планарной технологии.

Следует отметить, что представленные в работе результаты и описанные подходы для их достижения обладают существенным потенциалом для реального применения. Некоторые из технологических решений, разработанных автором в ходе выполнения диссертационной работы, оформлены в виде патентов, что свидетельствует о практической значимости и новизне результатов.

Диссертационная работа Горошко Д.Л. состоит из введения, пяти глав, заключения и списка цитируемой литературы. Общий объем работы составляет 267 страниц машинописного текста, включая 125 рисунков; библиография содержит 207 наименований. Во введении автор определяет объект и цели исследования, обосновывает актуальность, практическую значимость работы и приводит основные положения, выносимые на защиту.

Первая глава содержит результаты экспериментального исследования процессов самоорганизации высокоплотных массивов наноразмерных островков дисилицида железа β -FeSi₂ и хрома CrSi₂ на поверхности монокристаллического кремния Si(001) и Si(111) и влияния поверхностных реконструкций подложки на этот процесс. Использовано несколько различных методов выращивания островков; выполнен подробный анализ влияния условий роста на морфологию получившейся поверхности.

Установлено, что на монокристаллическом кремнии возможно формирование островков дисилицида железа и хрома с латеральными размерами от 30 до 100 нм и высотой от 2 до 9 нм с концентрацией не менее 1×10^9 см⁻². При одинаковых условиях формирования на поверхности с ориентацией (001) по сравнению с (111) получается на порядок более высокая концентрация островков, что автор объясняет меньшей диффузионной подвижностью на Si(001).

Апробирован подход к созданию резкого интерфейса подложка – адсорбат с предварительным формированием упорядоченных поверхностных реконструкций (ПР) кремния субмонослойными покрытиями алюминия и железа. Барьерные свойства ПР демонстрируются на примере осаждения железа на Si(001)-c(4×12)-Al и Si(111)-(2×2)-Fe. По данным *in situ* электрофизических измерений эти ПР эффективно блокируют перемешивание атомов железа и подложки в интервале температур от комнатной (ПР на основе Fe) до 460 К (ПР на основе Al). Обнаружен эффект увеличения подвижности дырок в образце с напряженными приповерхностными слоями железа, выращенного на Si(111)-(2×2)-Fe.

Во второй главе представлены данные экспериментального изучения процессов заращивания массива островков дисилицида железа и хрома эпитаксиальным кремнием. Показано, что при этом происходит трансформация плоских островков в объемные нанокристаллиты, встроенные в кремниевую матрицу. Определены оптимальные параметры процесса заращивания, кристаллическая структура образцов и изучены их электрофизические и оптические свойства. На этом этапе исследований обнаружено явление миграции НК силицидов, которое для дисилицида хрома приводит к разному распределению НК CrSi₂ в объеме эпитаксиального кремния в зависимости от толщины осажденного хрома. В случае НК β-FeSi₂ основное влияние на этот процесс оказывает ориентация подложки. Показано, что в массиве НК CrSi₂, встроенных в кремний в плоскости (111), немонотонная зависимость энергии активации проводимости в диапазоне температур 13-200 К определяется наличием двух типов доноров, а присутствие НК CrSi₂, представляющих собой пространственно распределенные зарядовые плотности, вызывает возникновение линейного магнитосопротивления величиной до 600 % при 25 К.

В третьей главе рассматривается формирование монолитных нанокомпозитов на основе β-FeSi₂ и CrSi₂ методом молекуллярно-лучевой эпитаксии путем создания многопериодных образцов с целью увеличения интенсивности излучения или величины фотоотклика в приборной структуре. В зависимости от условий формирования нанокристаллитов β-FeSi₂ и

ориентации подложки можно получить их приповерхностное, сосредоточенное по слоям или квазиравномерное распределение внутри покрывающего эпитаксиального слоя кремния. Причиной различного распределения НК по глубине образца является несоответствие в параметрах решеток, которое приводит к наблюдаемому явлению миграции нанокристаллитов. Анализ кристаллической структуры многoperiodных образцов показал, что НК в них встроены эпитаксиально за счет развития в них механических напряжений, подстраивающих их кристаллическую решетку под кремниевую.

Четвертая глава посвящена экспериментальной апробации подхода к формированию эпитаксиальных слоев кремния на образцах, ионно-имплантированных хромом и железом, а также выращиванию нанокомпозитов с двумя типами НК методами молекулярно-лучевой эпитаксии для создания мультикаскадных детекторов с увеличенной чувствительностью в ближней инфракрасной области спектра. В данной работе отличительной особенностью создания образцов с преципитатами полупроводниковых силицидов методом ионной имплантации является использование низкоэнергетических (40 кэВ) пучков ионов хрома и железа, что обеспечивает их неглубокое залегание (максимум концентрации металла ≈ 37 нм от поверхности) и позволяет применять импульсный ионный отжиг для последующего силицидообразования и кристаллизации. Эпитаксиальный слой кремния толщиной 100 нм при температуре формирования 700 $^{\circ}\text{C}$ поверх имплантированных и импульсно отожженных образцов удалось вырастить только в случае дозы хрома не более $1 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$, что по мнению автора вызвано увеличивающимся рельефом имплантированного образца при росте дозы Cr. Изготовление нанокомпозитов, содержащих преципитаты силицидов с разной шириной запрещенной зоны для расширения спектральной чувствительности фотодиодов, было выполнено последовательной ионной имплантацией Fe^+ и Cr^+ с дозой $1 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$ на разную глубину путем изменения энергии имплантации от 20 до 80 кэВ, соответственно. Расчеты оптических функций данного образца показали наличие непрямого перехода с энергией 0.3 и прямого перехода с энергией 0.53 эВ, характерных в этой части спектра для CrSi_2 и прямого перехода 0.83 эВ, связанного с поглощением в $\beta\text{-FeSi}_2$. Аналогичный результат, демонстрирующий вклад в коэффициент поглощения нанокристаллитов дисилицида хрома и железа, был показан и для нанокомпозитов, выращенных методом молекулярно-лучевой эпитаксии.

В пятой главе обобщены данные по приборным свойствам нанокомпозитов со встроенными наноразмерными кристаллитами и

преципитатами силицидов хрома, железа и магния: приводятся результаты регистрации фото и электролюминесценции, обсуждаются способы селективного легирования двумерных силицидов для увеличения эффективности термоэлектрического преобразования и проводится анализ спектральной чувствительности нанокомпозитов на основе нанокристаллитов силицидов железа и хрома в ближнем инфракрасном диапазоне. По результатам расчетов энергии активации температурного гашения фотolumинесценции и коэффициента электрон-фононной связи в образце, где $\beta\text{-FeSi}_2$ синтезировался методом ионной имплантации, показано, что люминесценция в области 0.86 эВ обеспечивается дислокационной составляющей D2, а в области 0.81 эВ – излучательной рекомбинацией в преципитатах дисилицида железа. Мезадиод, созданный из многопериодной структуры на основе нанокристаллитов $\beta\text{-FeSi}_2$, сформированных методом твердофазной эпитаксии 0.1 нм Fe на Si(001), продемонстрировал интенсивную электролюминесценцию при комнатной температуре. Оценка внешней квантовой эффективности мезадиодной структуры для плотности тока 4 A/cm^2 дала внешнюю квантовую эффективность $1.2 \times 10^{-5} \%$ при 300 К.

С целью увеличения эффективности термоэлектрического преобразования автором осуществлено селективное легирование нанокомпозитных материалов на основе НК Mg₂Si и CrSi₂ с помощью поверхностных реконструкций Si(001)-(2×2)-Al и Si(111)- $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -R30°-Sb, соответственно. Показано, что при температуре 480-500 К нелегированные нанокомпозиты имеют эффективный термоэлектрический фактор мощности, превышающий кремниевый в 3-5 раз, а легированные – в 20 раз, что достигается термоэмиссией носителей заряда из НК и увеличением электропроводности за счет легирования. Продемонстрировано, что расширение спектральной чувствительности кремниевых фотодиодов в ближнюю инфракрасную область спектра возможно при использовании встраивания наноразмерных преципитатов и нанокристаллитов железа и хрома. Как при комнатной температуре, так и при охлаждении наибольшее увеличение чувствительности в диапазоне 0.6-0.9 эВ обнаружено в восьмипериодной структуре Si/ $\beta\text{-FeSi}_2$ /.../Si до трех порядков при 120 К по сравнению с кремниевым диодом. Внешняя квантовая эффективность фотопреобразователя с НК $\beta\text{-FeSi}_2$ и CrSi₂ при 120 К составляет 2% при энергии 0.9 эВ.

В заключении автор приводит основные результаты работы.

В целом, как видно из представленного выше краткого изложения, диссертационная работа Д.Л. Горошко является систематическим научным

исследованием структурных, электрических, фотоэлектрических и оптических свойств новых нанокомпозитных материалов на основе эпитаксиально встроенных в кремниевую матрицу кристаллитов полупроводниковых силицидов железа, хрома и магния. Автором диссертации продемонстрирован комплексный подход к решению этой задачи, включающий все этапы от реализации идеи встраивания наноразмерных силицидов в кремний путем формирования массивов островков с последующим заращиванием кремнием до изготовления приборных структур в виде мезадиодов, исследовании их свойств и указании путей дальнейшего увеличения эффективности. Основные научные положения, выводы и рекомендации, сформулированные в диссертации, в достаточной степени обоснованы, не противоречат и развиваются сложившиеся научные представления в данной области.

Ведущая организация подтверждает, что личный вклад автора в создании диссертации является определяющим и состоит в планировании, подготовке и проведении экспериментальных исследований, анализе результатов этих исследований и формулировании выводов, подготовке и написании статей и заявок на изобретения и полезные модели.

К достоинству работы следует отнести сопоставление полученных экспериментальных данных известным теоретическим описаниям процессов, происходящим в образцах и моделирование полученных зависимостей. Это обстоятельство свидетельствует о высокой достоверности результатов и надежности полученных данных. Результаты работы опубликованы в 27 статьях в ведущих отечественных и зарубежных научных изданиях, 3 патентах на полезные модели РФ и 6 патентах на изобретения РФ и доложены на многочисленных международных и российских конференциях, что демонстрирует всестороннюю апробацию и серьезную научную экспертизу.

Вместе с тем, в качестве замечаний по работе можно указать следующее:

- 1) Предлагаемая технология формирования нанокластеров силицидов в матрице кремния является сложной и трудоемкой. В этой связи не ясно, какое преимущество будут иметь приборы, изготовленные с использованием данной технологии, по сравнению с другими аналогичными приборами.
- 2) Объяснение обнаруженного различного распределения нанокластеров силицидов по глубине образца в зависимости от ориентации

поверхности подложки кремния носит характер предположения, и требуются дополнительные исследования для установления причин данного явления.

Отмеченные замечания существенно не влияют на достоверность результатов и значимость диссертационной работы Д.Л. Горошко. Диссертация представляет собой работу в рамках нового научного направления, позволившее автору решить поставленные в ней задачи. Автореферат и опубликованные статьи правильно и достаточно полно отражают основное содержание диссертационной работы.

Полученные результаты являются новыми, представляют несомненный научный интерес и практическую ценность и рекомендуются к использованию в следующих организациях: ФИАН им. П.Н. Лебедева, ИФМ РАН (Нижний Новгород), ИФП СО РАН (Новосибирск), ИАГПУ ДВО РАН и в других институтах ФАНО и университетах Минобрнауки, занимающихся аналогичной тематикой.

Диссертационная работа "Полупроводниковые нанокомпозиты на основе кремния и силицидов" является законченным научным исследованием и соответствует требованиям «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденных постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 N 842, предъявляемым к диссертационным работам на соискание ученой степени доктора физико-математических наук, а ее автор – Горошко Дмитрий Львович заслуживает присуждения искомой степени по специальности 01.04.10 – физика полупроводников.

Отзыв обсужден и одобрен на заседании кафедры материалов функциональной электроники факультета интеллектуальных технических систем Национального исследовательского университета «МИЭТ», протокол заседания № 12 от « 18 » февраля 20 14 года.

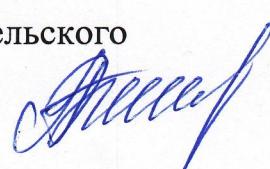
Отзыв составили

д.т.н., профессор, каф. материалов функциональной
электроники, Национального исследовательского
Университета «МИЭТ»



Д.Г. Громов

Ученый секретарь каф. материалов функциональной
электроники Национального исследовательского
университета «МИЭТ», к.т.н., доцент



А.В. Железнякова