

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу Лєня Юрія Анатолійовича «ДОСЛІДЖЕННЯ ВЗАЄМОДІЇ КИСНЮ З ПОВЕРХНЕЮ КРЕМНІЮ (001), ВКРИТОЮ ПЕРЕДАДСОРБЦІЙНИМИ ШАРАМИ», поданої на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.04 – фізична електроніка.

Детальний аналіз дисертації Лєня Ю.А. " Дослідження взаємодії кисню з поверхнею кремнію (001), вкритою передадсорбційними шарами" дозволяє сформулювати наступні узагальнені висновки щодо актуальності, ступеня обґрунтованості основних наукових положень, висновків, рекомендацій, достовірності, наукової новизни, практичного значення, а також загальної оцінки роботи.

Актуальність теми дисертаційного дослідження

Розвиток сучасної наноелектроніки відбувається в напрямку постійного збільшення рівня мініатюризації та швидкодії інтегральних схем. Прогрес в цій області потребує створення 3D електронних схем з елементами, розміри яких будуть наближатися до розмірів окремих атомів чи молекул. Одним із напрямків такої діяльності є вивчення фізики взаємодії молекулярного кисню з атомарно-чистою поверхнею кремнію з попередньо нанесеними різними моношаровими покриттями. Такі дослідження дозволять розробити технологію керованого локального утворення силіцидів та підзатворних діелектриків в одному технологічному циклі для подальшого масштабування МОН структур. На заводі до поглиблення рівня мініатюризації таких структур стоять не вирішені фізичні питання і технічні проблеми, а саме: механізми росту різних моношарових плівок на поверхні кремнію, взаємодія кисню з моношаровими покриттями, вплив нанесених моношарових покриттів на взаємодію молекулярного кисню в поверхнею кремнію, хімічний склад оксидів з попередньо адсорбованими моношарами металів, вплив напружень на границях розділу, механізми силіцидоутворення, тощо. В представленій роботі досліджувались процеси, які відбуваються при нанесенні моношарових покриттів Cr, Ti, Sb та сплаву Ge-Si на поверхню (001) атомарно-чистої кремнієвої підкладки. Вивчались фізичні механізми, які забезпечують утворення силіцидів та окисних фаз кремнію та металу.

Виходячи з цього, дослідження взаємодії кисню з поверхнею кремнію (001), вкритою передадсорбційними шарами, є безумовно актуальними.

Актуальність теми також підтверджується виконаним комплексом науково-дослідних робіт в рамках бюджетних науково-дослідних тем (№№ ДР

0106U006625, 0101U002880, 0111U006169, 0116U004749) та гранта Міністерства освіти і науки України (№ ДР 0107U005451).

Основні наукові положення, висновки і рекомендації, що сформульовані у дисертації, ступінь їх обґрунтованості і достовірності

Наукові положення, висновки і рекомендації, які сформульовані в дисертаційній роботі Леня Ю.А. достатньо обґрунтовані, що підтверджується:

– застосуванням комплексу взаємодоповнюючих сучасних методів досліджень, в тому числі іонізаційної спектроскопії, растрової електронної мікроскопії, Оже-електронної спектроскопії.

– узгодженістю експериментальних і теоретичних результатів та відповідністю отриманих закономірностей даним інших публікацій.

Достовірність одержаних результатів не викликає сумніву.

Наведені в дисертаційній роботі теоретичні обґрунтування та експериментальні дослідження виконані на високому науковому рівні.

Висновки, які сформульовані в дисертаційній роботі, містять нові наукові положення, що впливають з результатів, отриманих автором.

Наукова новизна дисертаційної роботи.

Дисертантом отримані наступні основні наукові результати:

- Вперше одержано методом іонізаційної спектроскопії іонізаційні лінії антимону $N_{4,5}$ eV, титану M_1 та $M_{2,3}$, хрому $M_{2,3}$.
- Експериментально досліджено механізми силіцидоутворення та кінетики окислення в системах Cr/Si(001), Ti/Si(001) для встановлення механізмів формування силіцидів і утворення оксидів та субоксидів.
- Показано, що в результаті взаємодії молекулярного кисню з 1МШ антимону на поверхні Si(001) утворюються насичені оксиди кремнію SiO_2 та оксид антимону Sb_2O_3 .
- Встановлено, що субмоношарові плівки Ti та Cr на поверхні Si(001) виступають в якості стимуляторів процесу окислення. Каталітичні властивості субмоношарової плівки титану суттєво гірші, ніж відповідної плівки хрому.
- Вперше спостережено факт появи оксидів кремнію та хрому в системі Cr/Si(001) 1МШ при витримках 10Л в молекулярному кисні. На чистих поверхнях Si(001) оксиди кремнію з'являються при витримках 10^5 Л в молекулярному кисні.
- Запропоновано метод визначення коефіцієнту прилипання молекулярного кисню на поверхні Si(001) в присутності субмоношарового покриття металу.

Практичне значення одержаних результатів

Практичне значення роботи полягає в наступному:

- Отримані результати доповнюють та розширюють знання про механізми утворення і розриву хімічних зав'язків в процесі реакцій, а саме адсорбцію та дисоціацію молекулярного кисню, утворення зав'язків кисень-адсорбат та кисень-кремній з наступною дифузією атомарного кисню в об'єм в системах M/Si(001) (де M = Sb, Cr, Ti), в сплаві германій-кремній при кімнатній температурі. Результати відкривають перспективи для цілеспрямованого контрольованого локального окислення поверхні кремнію та його сполук.
- Результати дисертаційної роботи будуть використані на кафедрі нанофізики та наноелектроніки в навчальному процесі при проведенні лабораторних робіт, розробці спецкурсів з фізики наноструктур, при виконанні бакалаврських та магістерських робіт.
- Іонізаційні лінії стибію, хрому та титану доповнили «Атлас іонізаційних спектрів» та були внесені в електронний варіант довідника з іонізаційної спектроскопії.

Повнота викладення наукових положень, висновків та рекомендацій в опублікованих працях

Основні положення дисертації опубліковані в 32 наукових працях, з них: 8 статей у фахових виданнях за переліком ВАК України, в т.ч. 2 статті у виданнях, що включені до міжнародної науко-метричної бази Scopus; 1 стаття у реферованому збірнику наукових праць; 23 тези науково-технічних конференцій.

Обсяг друкованих робіт та їх кількість відповідають вимогам МОН України щодо публікації основного змісту дисертації на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук. Зміст автореферату є ідентичним до змісту дисертації і достатньо повно відображає основні положення дослідження.

Аналіз змісту дисертації

Дисертація складається з вступу, п'яти розділів, висновків, списку використаних джерел з 215 найменувань. Дисертація надрукована на 174 сторінках, містить 82 рисунки та 2 таблиць.

У вступі Ленем Ю.А. обґрунтована актуальність теми дисертації, сформульовані мета і задачі досліджень, викладені наукова новизна та практична значимість отриманих результатів, наведені дані про особистий внесок, публікації та апробацію наукових розробок.

У першому розділі дано аналіз стану питання вітчизняними та закордонними вченими щодо взаємодії молекулярного кисню з поверхнею

сплаву германій-кремній, в системах Sb/Si(001), Cr/Si(001) та Ti/Si(001) при кімнатній температурі. Вказано на існуючі фізико-технологічні проблеми локального окислення поверхні кремнію та його сполук. На основі критичного аналізу приведених результатів окреслено рамки завдань дисертації.

В другому розділі подано загальну характеристику об'єктів дослідження, детально описано методи нанесення адсорбату (сурми, германію, хрому, титану) на поверхню кремнію у невеликих контрольованих кількостях. Проведено аналіз можливостей наявних аналітичних методів (електронної Оже-спектроскопії, іонізаційної спектроскопії та растрової електронної мікроскопії) для виконання поставлених задач. Також, у розділі описана оригінальна розробка напилювача, яка дозволяє наносити контрольовані суб- та моношарові покриття чужорідного адсорбату такими методами як електронно-променево та термічне випаровування. Запропоновано методику визначення коефіцієнта прилипання молекулярного кисню на поверхні Si(001) в присутності суб-моношарового покриття металу.

В третьому розділі проведено детальні дослідження взаємодії молекулярного кисню з чистою поверхнею кремнію (001) і вкритою субмоношаровим покриттям стибію в широкому діапазоні експозицій O_2 від 10^2 до 10^7 Л при кімнатній температурі до та після відпалу при $350^\circ C$.

Показано, що ріст стибію на поверхні Si(001) відбувається за механізмом Странскі-Крастанова, а нанесене субмоношарове впорядковане покриття є стійким до дії молекулярного кисню при експозиціях від 10^2 Л до 10^5 Л. При експозиціях більших 10^5 Л, стибієве покриття стимулює окислення поверхні кремнію. Витримка зразків при експозиціях O_2 більших за 10^6 Л призводить до утворення як оксидів стибію, так і оксидів кремнію з стехіометрією, близькою до SiO_2 . В іонізаційних спектрах було вперше зареєстровану іонізаційну лінію стибію Sb $N_{4,5}$ з енергію втрат 33,5 eV, а також хімічний зсув її положення обумовлений окисленням при товщинах плівки в кілька нанометрів та експозиціях більших 10^6 Л. Отримані дані поповнили атлас іонізаційних спектрів.

В четвертому розділі представлено результати досліджень взаємодії молекулярного кисню з вкритою субмоношаром Ge поверхнею кремнію. Встановлено, що при великих експозиціях молекулярного кисню (від 10^3 до 5×10^5 Л), накопичення кисню на поверхні SiGe сплаву (утвореного після високотемпературного відпалу) відбувається з значно більшою швидкістю порівняно з атомарно-чистою поверхнею кремнію. Збільшення швидкості накопичення кисню автор пов'язує з зменшенням енергії дисоціації адсорбованого молекулярного кисню на напружених SiGe поверхнях, що пов'язано з розривом Si-Si зав'язків та утворенням оксидів кремнію.

Використання Оже-електронної спектроскопії дозволило визначити стехіометрію поверхневого SiGe сплаву та оцінити його товщину.

В н'ятому розділі проведено детальні дослідження взаємодії молекулярного кисню з поверхнею кремнію, вкритою субмоношаровим покриттям Cr або Ti при кімнатній температурі та відпалених при температурах, характерних для утворення силіцидоподібних фаз. Показано, що субмоношарові плівки Ti та Cr на поверхні Si(001) пришвидшують процес окислення. Порівняння структур показує, що моношар хрому є кращим каталізатором окислення, ніж моношар титану. Продемонстровано, що для визначення хімічного стану атомів хрому на поверхні кремнію може бути використано іонізаційну лінію Cr $M_{2,3}$, а для визначення стехіометрії оксидів титану - співвідношення параметрів сателітів Оже-ліній Ti (354 eV) та Ti (364 eV). Утворені при відпалах у вакуумі плівки силіцидів хрому та титану мають острівкову природу та відрізняються розподілом .

Загальні висновки по дисертації відповідають її змісту, конкретно і стисло висвітлюють основні наукові результати.

Загалом можна зазначити, що дисертація є закінченою науковою роботою, в якій отримані нові наукові результати, що мають теоретичну та практичну цінність.

Дискусійні положення та зауваження щодо дисертаційної роботи

По дисертаційній роботі слід зробити наступні зауваження:

1. В роботі відсутні результати, щодо оцінки товщин оксидів кремнію, отриманих при окисленні систем M/Si(001) (де M = Sb, Ge, Cr, Ti).
2. Дискусійною є модель, яка пояснює відмінність у формуванні тримодального розподілу острівкових плівок силіциду титану на поверхні кремнію по відношенню до модального розподілу силіциду хрому при зазначених в тексті температурах відпалу. Указана автором причина про формування двох кристалічних силіцидних фаз титану швидше є наслідком, а не причиною. На мій погляд, причина відмінності розподілу острівців пов'язана з розмірними ефектами та відмінністю рівня змочування поверхні кремнію нанесеними плівками при відпалах. Розмірний ефект проявляється у відмінності температур плавлення плівок. Внаслідок цього, титану не вистачає часу, при заданій температурі відпалу, утворити острівці силіциду титану, подібні до острівців силіциду хрому.
3. При високотемпературних обробках структур з нанесеними на поверхню кремнію моношарами чужорідних елементів можуть утворюватися сполуки з вуглецем. В приведених Оже-спектрах вуглець спостерігався. 3

матеріалів дисертації не зрозуміло - чи впливала його присутність на отримані результати по окисненню кремнію.

4. Вступ і огляд літератури займає більше половини дисертації, що на мою думку є недоречно.
5. Використано кілька невдалих підписів до рисунків, які ускладнюють розуміння викладеного матеріалу (наприклад рис.120., ширина силіциду CrSi_2 в енергетичній шкалі) та невдалий термін передадсобційний шар. Оскільки, нанесення будь якого шару передбачає явище адсорбції.

Загальна оцінка дисертаційної роботи

Зроблені зауваження не впливають на загальний високий науковий рівень дисертації, не піддають сумніву основні наукові результати, отримані автором, та їх практичне значення.

Дисертація Лень Юрія Анатолійовича є структурованою, цілісною, завершеною науково-дослідною роботою, а отримані в ній результати вирішують важливі задачі розробки нових методів синтезу локальних силіцидів та діелектриків, встановлення домінуючих фізичних механізмів окислення кремнієвих структур з моношаровими покриттями та пропонують нові методичні можливості дослідження окисного стану Sb, Cr та Ti на поверхні Si.

Оформлення дисертації і автореферату відповідає діючим нормативним документам.

Представлена дисертаційна робота відповідає вимогам, що висувуються до кандидатських дисертацій згідно з п.п. 11, 13 «Порядку присудження наукових ступенів», затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 24 липня 2013 р. № 567, а її автор, Лень Юрій Анатолійович, заслуговує присудження йому наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.04 – фізична електроніка.

Офіційний опонент,
кандидат фізико-математичних наук,
старший науковий співробітник
Інституту Фізики Напівпровідників
ім. В.Є. Лашкарьова НАН України

О.С. Оберемок

Підпис О.С. Оберемка засвідчую:
Вчений секретар Інституту фізики напівпровідників
ім. В.Є. Лашкарьова НАН України
доктор хімічних наук

В.М. Томашик