

Утверждаю

ХТТ УрО РАН

В.

2018г.



Отзыв ведущей организации по диссертационной работе Романа Владимировича Пушкарёва, представленной на соискание учёной степени кандидата химических наук на тему: «Плёнки  $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:Fe}$ : синтез из газовой фазы, структура и функциональные свойства», по специальности 02.00.04 – физическая химия

**Актуальность темы диссертации.** Мотивацией выбора темы исследования автора является решение физико-химической составляющей проблемы создания материалов и устройств квантовой электроники – спинтроники. Цель работы состоит в синтезе и определении функциональных свойств тонкослойных материалов, сочетающих свойства полупроводника и ферромагнетика для обеспечения спин-поляризованного электронного токопереноса. Материалы спинтроники представляют интерес для создания магнитоуправляемых электрофизических устройств и радиационно-устойчивых элементов памяти, что является актуальной задачей физической химии полупроводников. Диссертант, на основе анализа данных литературы по выбранной проблеме делает вывод о том, что к настоящему времени не найдены условия синтеза аморфных ферромагнитных полупроводников в виде плёнок, позволяющие независимо изменять в широких пределах электронную проводимость, ширину запрещённой зоны плёночных материалов. Экспериментальным поискам решения этой актуальной задачи посвящена диссертационная работа автора.

**Цели и задач** диссертации состоит в исследовании влияния условий осаждения на состав и структуру плёнок  $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:Fe}$ , а также изучение магнитных и электрофизических характеристик синтезируемых плёнок в зависимости от их структуры для определения перспективности их использования при создании инжекторных слоёв в устройствах спинтроники.

Задачи исследования:

- разработка методик осаждения плёнок  $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:Fe}$  из трёхкомпонентных смесей ферроцена, кремнийорганического соединения гексаметилдисилазана (ГМДС) или трис(диэтиламино)силана (ТДЭАС) и дополнительного газа ( $\text{He}/\text{H}_2/\text{NH}_3$ ), а также плёнок из двухкомпонентных смесей ферроцена и  $\text{He}/\text{H}_2$ ;

ИНХ СО РАН

ВХ. № 15325-1191

01

21.09.18



- изучение химического и фазового состава продуктов разложения ферроцена – одного из компонентов используемых газовых смесей;
- исследование зависимости структуры, химического и фазового состава плёнок  $\text{SiC}_x\text{N}_y:\text{Fe}$  от температуры осаждения, структуры исходного кремнийорганического соединения и природы используемого дополнительного газа;
- исследование зависимости электрофизических и магнитных характеристик плёнок  $\text{SiC}_x\text{N}_y:\text{Fe}$  от их структуры и состава;
- определение оптимальных условий осаждения для получения плёнок  $\text{SiC}_x\text{N}_y:\text{Fe}$ , обладающих свойствами, необходимыми для инъекции спин-поляризованного тока в кремний.

**Структур и основное содержание работы.** Диссертационная работа Романа Владимировича Пушкарёва написана на 128 страницах, содержит 55 рисунков и 15 таблиц, список литературы включает 245 источников. Работа состоит из введения, обзора литературы (глава 1), экспериментальной части (глава 2), результатов и их обсуждения (глава 3), заключения, основных результатов и выводов, раздела благодарностей автора, списка литературы.

Диссертантом получен ряд **новых в научном и практическом отношении результатов**. Прежде всего, автором с помощью термоактивационного метода осаждения из газовой фазы разработаны процессы получения ферромагнитных плёнок  $\text{SiC}_x\text{N}_y:\text{Fe}$  при температурах 800-1000°C из трехкомпонентных газовых смесей ферроцена, гексаметилдисилазана/трис(диэтиламино)силана в средах  $\text{He}/\text{H}_2/\text{NH}_3$  на подложках из кремния,  $\text{Si}(100)$ . На тех же принципах создана методика осаждения плёнок из двухкомпонентных газовых смесей ферроцена и  $\text{He}/\text{H}_2$  на подложках  $\text{Si}(100)$ , плавленого кварца и корунда,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Впервые установлены особенности влияния химического состава подложки на фазовый и химический состав формируемых плёнок из двухкомпонентных газовых смесей ферроцена и  $\text{He}/\text{H}_2$ , прежде всего роль металлического кремния в формировании структурно ориентированных кристаллов ферромагнитного силицида железа на грани  $\text{Si}(100)$ . Эти исследования послужили методическим основанием для выбора автором условий и интерпретации структуры, химического и фазового состава по результатам синтеза плёнок  $\text{SiC}_x\text{N}_y:\text{Fe}$  на различных подложках. **Важный в практическом отношении** результат получен диссертантом в процессе обоснования выбора температурного интервала получения ферромагнитных плёнок  $\text{SiC}_x\text{N}_y:\text{Fe}$  с малой величиной коэрцитивной силы (~15 Э) и намагниченностью насыщения (до 21 э.м.е./см<sup>3</sup>), 900-1000 градусов Цельсия. Им экспериментально установлено, что используя возможность вхождения азота в синтезируемые плёнки за счёт изменения парциального давления аммиака в газовой фазе, можно достигать значительного изменения удельной проводимости получаемых плёнок  $\text{SiC}_x\text{N}_y:\text{Fe}$ . Причиной этого является изменение соотношения долей связей Si-



С и Si-N в плёнках при изменении состава газовой смеси реагентов – предшественников. Это позволило приблизить удельную проводимость плёнок к удельной проводимости кремния, что требуется при создании инжекторов в устройствах спинтроники. Результаты автора, показывающие возможность существования двух различных ориентаций плёнок  $\alpha$ -FeSi<sub>2</sub> на поверхности грани монокристалла кремния, являются фундаментальным вкладом в механизм эпитаксиального роста кристаллов из паровой фазы.

Диссертационная содержит богатый экспериментальный материал, основанный на применении современных методов химического, фазового анализа, анализа электронной структуры и магнитных характеристик, электронной проводимости многофазных аморфных и поликристаллических плёнок. Применение этих методов к таким сложным в методическом отношении объектам, как тонкие плёнки делает полученный диссертантом материал **особенно ценным в научно-методическом отношении**. Экспериментальные результаты сопровождаются обоснованной интерпретацией природы химической связи в плёнках SiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>:Fe, соотносятся с основной целью исследования - получением плёнок с сочетанием проводимости и магнитных свойств, удовлетворяющих требования спиновой электроники.

Полученные диссертантом Р.В. Пушкарёвым результаты имеют существенное значение для перспектив развития отечественных технологий получения функциональных плёночных материалов спинтроники. Результаты диссертации могут найти применение на предприятиях Минпромторга, Ростехнологий, в технических университетах и институтах РАН.

К **недостаткам работы** можно отнести отсутствие сведений термодинамического характера, использованных автором при построении «CVD - диаграммы системы Si-C-N-Fe-He», представленной на рис.7 диссертации. В общедоступной научной литературе термодинамические данные для выбранных диссертантом КОС отсутствуют, а потому было бы весьма ценно привести их в диссертации.

В числе **замечаний** отметим следующее. При интерпретации спектров комбинационного рассеяния света плёнок SiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>:Fe, содержащих аморфный углерод, рис.22; стр.71 диссертации автор, ссылаясь на известную работу [Ferrari A.C., Robertson J. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon // Phys. Rev. B. – 2000. – V. 61. – N: 20. – P. 14095–14107] интерпретирует присутствие D и G мод почти равной интенсивности как доказательство присутствия в плёнках фазы графита. В цитируемой работе обсуждаются причины появления D и G мод у одно-, и многослойного графена; их положение и интенсивности связаны с искажениями длин и углов C-C связей, изменением числа слоёв в графеновых плоскостях. Поэтому вычисленная диссертантом величина (L) является скорее характеристикой среднего размера упорядоченных фрагментов многослойного графена, по-видимому, входящего в структуру аморфного углерода в плёнках. С другой



стороны, свидетельством присутствия кристаллического графита в некоторых образцах полученных диссертантом плёнок являются данных КРС, рис.10 диссертации.

В тексте диссертации, в целом хорошо структурированной, имеются отдельные опечатки (например, см. 61, верхняя строка, с.83, верхняя строка); низкое качество печати не позволяет различить морфологические особенности поверхности плёнок  $\text{SiC}_x\text{N}_y:\text{Fe}$  на рис. 41, хорошо видимые в электронном варианте диссертации.

**Вопросы.** 1.Согласно результатам исследований плёнок  $\text{SiC}_x\text{N}_y:\text{Fe}$ , получаемых из смеси КОС с инертным газом выше 900 градусов Цельсия, их магнитные характеристики не зависят от химического состава используемого КОС, табл.10 диссертации. Введение в реакционный газ водорода изменяет магнитные характеристики синтезируемых плёнок при температурах синтеза выше 900 градусов Цельсия, табл. 12 диссертации. В чем, с химической точки зрения диссертант видит роль водорода в изменения состава плёнок  $\text{SiC}_x\text{N}_y:\text{Fe}$ , их магнитных и электрических свойств?

2.Насколько воспроизводимы характеристики состава плёнок  $\text{SiC}_x\text{N}_y:\text{Fe}$ ?

3.Синтерзуемые автором с помощью выбранных КОС плёнки многофазны (см., например, рис.32 диссертации). Не является ли многофазность плёнок  $\text{SiC}_x\text{N}_y:\text{Fe}$  термодинамическим препятствием для независимого регулирования их фазового состава и электрофизических свойств на стадии синтеза?

**Заключение.** Диссертация хорошо оформлена, написана ясным техническим языком, все сформулированные положения и выводы в ней обоснованы. Экспериментальные данные получены с использованием сертифицированных реагентов на оригинальной установке, позволяющей реализовать метод химического осаждения из газовой фазы при пониженном давлении паров реагентов с контролем всех технологических параметров. Исследование полученных плёнок выполнено диссертантом с использованием взаимно дополняющих друг друга современных инструментальных методов физического и физико-химического анализа, результаты апробированы на научных конференциях, опубликованы в регламентированных ВАК периодических изданиях в достаточном объёме, и не вызывают сомнений. Содержание диссертации адекватно отражено в его автореферате.

Полученные в диссертации новые результаты вносят вклад в физикохимию процессов формирования плёнок  $\text{SiC}_x\text{N}_y:\text{Fe}$  осаждением из газовой фазы в условиях воздействия внешних полей, экстремальных температур, в исследование неравновесных процессов с участием потока массы, энергии, энтропии, а также в решение физико-химического аспекта проблемы создания инжекторных слоёв для материалов спинтроники.



По результатам выполненной работы, совокупности полученных результатов считаем, что диссертационная работа «Плёнки SiCхNy:Fe: синтез из газовой фазы, структура и функциональные свойства» представляет собой законченное научное исследование и удовлетворяет требованиям п.9 «Положения о порядке присуждения учёных степеней», утверждённого Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 г. №842 с изменениями от 21 апреля 2016 г. №335, а её автор, Роман Владимирович Пушкарёв заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия.

Отзыв заслушан на Объединённом научном семинаре Института химия твёрдого тела, протокол от №2 от 03.09. 2018г.

Зам. директора по научной работе,

ФГБУН Института химии твёрдого

тела УрО РАН, доктор

Евгений Валентинович

Поляков