

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу

Пушкарева Романа Владимировича

«ПЛЕНКИ $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:Fe}$: СИНТЕЗ ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ, СТРУКТУРА И ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия

Одно из быстро развивающихся направлений в современной микроэлектронике спинтроника связано с возможностями переноса электронов с поляризованным направлением спина, что дает возможности в реализации различных устройств. Спинтроника может как обеспечить улучшение параметров разработанных схем (например, CMOS), так и стать основой для создания новых устройств на основе управления спин-поляризованными электронами внешним магнитным полем (например, инверсная населенность уровней) и других эффектов. Для реализации таких устройств необходимо создание различных гетероструктур на основе ферромагнитного материала и парамагнетика полупроводника, сверхпроводника. Гетероструктуры ферромагнетик-полупроводник позволяют обеспечить высокий уровень поляризации и ее сохранение при переносе заряда. В качестве магнитного материала проводятся исследования и разработка многочисленного класса разбавленных магнитных полупроводников, как правило теллуридов металлов с добавлением переходных металлов. Однако, для реализации устройства спинтроники на основе ферромагнетик – кремний (Si) ферромагнитный материал должен быть полупроводником, чтобы обеспечить его сочетание с кремниевыми технологиями формирования устройства и минимальную плотность дефектов в гетеропереходе. Карбонитрид кремния (SiC_xN_y) с добавлением железа (Fe) может обеспечить соответствие вышеприведенным требованиям. Можно ожидать, что $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:Fe}$ будет полупроводником, так как ранее было показано, что основа карбонитрид кремния для получения $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:Fe}$ является полупроводником. Обеспечение минимального количества дефектов на гетерогранице можно ожидать при получении $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:Fe}$ в виде аморфного полупроводника, позволяющего изменять свойства в широком диапазоне параметров, которые могут изменяться независимым способом.

ИНХ СО РАН

ВХ. № 15325-1370

от

08.11.18

Следовательно, разработка способа получения $\text{SiC}_x\text{N}_y:\text{Fe}$ и исследования состава, структуры, магнитных и электрических свойств является актуальной задачей в области материаловедения. Автором поэтапно разработана методика синтеза пленок в процессе термического разложения ферроцена, определены условия, при которых возможно осаждение пленок $\text{SiC}_x\text{N}_y:\text{Fe}$ и разработана методика синтеза композитных пленок $\text{SiC}_x\text{N}_y:\text{Fe}$. В диссертационной работе исследована зависимость функциональных свойств, таких как намагниченность насыщения и удельная проводимость пленок, от их структуры и состава.

Научная новизна диссертационной работы заключается в том, что впервые разработаны оригинальные методики синтеза пленок $\text{SiC}_x\text{N}_y:\text{Fe}$ из трехкомпонентных смесей ферроцена, кремнийорганического соединения (1,1,1,3,3,3-гексаметилдисилазана или трис(диэтиламино)силана) и дополнительного газа (гелия или водорода, или аммиака) на подложках кремния, а также изучен процесс осаждения пленок при высокотемпературном разложении ферроцена. Показана возможность образования силицидов железа в температурном интервале 800-1000 °С. Установлены закономерности изменения состава и структуры пленок $\text{SiC}_x\text{N}_y:\text{Fe}$ от параметров процесса осаждения. Показано, что пленки, полученных при температурах выше 900 °С имеют композитную структуру: в аморфной матрице карбонитрида кремния распределены кристаллы силицидов железа Fe_3Si , Fe_5Si_3 и FeSi , а также карбида кремния и графита.

Продемонстрированная в работе возможность изменения магнитных характеристик пленок от парамагнитных к ферромагнитными, а также возможность регулирования удельной проводимости пленок в широком диапазоне значений представляет **практическую значимость** для последующего изучения спин-поляризованного токопереноса из этих пленок в кремний.

Диссертационная работа состоит из введения, трех глав, выводов и списка литературы из 245 наименований. Объем диссертации составляет 128 страниц, включая 55 рисунков и 15 таблиц.

Во введении отмечена актуальность темы, сформулированы цели и задачи работы, отражены научная новизна, практическая значимость, а также изложены положения, выносимые на защиту.

В первой главе приведен обширный литературный обзор по исследованиям различных материалов. Анализ работ, посвященных таким материалам как разбавленные магнитные полупроводники, показал, какие ограничения применения таких материалов в кристаллическом состоянии могут быть преодолены при использовании материалов с аморфной структурой. В литературе имеется незначительное количество работ по получению карбонитрида кремния с добавлением железа при пиролизе полимеров в виде керамик, имеющих большую пористость, что является недостатком при использовании его для инъекции спин-поляризованного тока. Литературных источников по выращиванию пленок $\text{SiC}_x\text{N}_y:\text{Fe}$ автор не обнаружил. Представленные в данном разделе данные по проводимости и ширине запрещенной зоны пленок SiC_xN_y и имеющийся опыт их получения и управления свойствами определили перспективность направления исследований получения пленок $\text{SiC}_x\text{N}_y:\text{Fe}$ и изучения их свойств.

Вторая глава посвящена экспериментальной части диссертации. Приведено обоснование для выбора кремнийорганических соединений для синтеза пленок. Детально описана методика получения пленок карбонитрида кремния с добавлением железа и термического разложения ферроцена, который использовался в качестве источника железа. Полученные пленки были охарактеризованы комплексом современных методов анализа, таких как ЭДС, ИК, КРС и РФЭ – спектроскопий, рентгенофазового анализа с использованием синхротронного излучения, а также сканирующей и просвечивающей микроскопий. Анализ магнитных характеристик пленок проводился с использованием ЭПР и с помощью изучения кривых намагниченности. Для измерения удельной проводимости пленок использовался анализ вольтамперных характеристик пленок.

Третья глава диссертации, посвященная обсуждению результатов, поделена на 2 части. В первой части автор приводит результаты, полученные при изучении процесса термического разложения ферроцена на подложках кремния, кварца и корунда при температурах 800-1000 °С. Полученные результаты позволяют установить некоторые закономерности образования фаз железосодержащих кристаллов. В частности, показано, что при осаждении пленок на подложки Si, наблюдается образование силицидов, в то время, как осаждение на другие подложки приводит к образованию карбидов. Представленные результаты позволили автору

сделать заключение о предпочтительном образовании силицидов, при достаточной концентрации атомов кремния в условиях проводимого процесса. В процессе изучения состава пленок, осажденных на кремниевой подложке, автором была отмечена высокая степень текстуры получаемого материала. Дополнительное исследование этого явления позволило установить, что образующийся дисилицид железа $\alpha\text{-FeSi}_2$ растет на поверхности кремниевой подложки по эпитаксиальному механизму. Автор дополнительно обращает внимание на тот факт, что образование таких фаз на поверхности раздела пленка $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:Fe}$ – подложка кремния может оказывать значительное влияние на функциональные характеристики всей структуры и в дальнейшем требует контроля.

Во второй части данной главы обсуждаются результаты детальной характеристики структуры и состава пленок $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:Fe}$. Показано, что структура и состав пленок значительно изменяются при варьировании температуры осаждения. Так, пленки, полученные в температурном интервале 900-1000 °С, являются композитными. Кристаллы Fe_3Si , Fe_5Si_3 и FeSi , а также карбида кремния и графита находятся в аморфной матрице карбонитрида кремния. Концентрация железа в пленках достигает 10 ат. %. Дополнительно автор указал на отсутствие кристаллов $\alpha\text{-FeSi}_2$, которые могли бы оказывать влияние на свойства интерфейса пленка-подложка. Осаждение при более низких температурах приводит к образованию аморфных пленок карбонитрида кремния, в которых концентрация железа составляет ~ 3 ат. %. При этом показано, что пленки с включениями кристаллических силицидов железа являются ферромагнитными, а пленки, в которых железо не образует кристаллических фаз – парамагнитными. Таким образом, автором продемонстрирована возможность качественного контроля магнитных свойств пленок $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:Fe}$. Изучение же количественных параметров проводилось для ферромагнитных образцов, полученных при температурах выше 900 °С. В диссертации продемонстрирована возможность изменения намагниченности насыщения пленок в интервале от 5 до 21 э.м.е./см³ путем изменения концентрации кристаллов силицидов железа. Важным достижением работы является тот факт, что полученные закономерности изменения намагниченности насыщения наблюдаются для пленок, полученных из разных газовых смесей, что указывает на возможность

количественного контроля магнитных параметров путем изменения одного параметра - концентрации железа в пленках.

Изменение состава газовой фазы, а именно использование ГМДС или ТДЭАС, а также выбор дополнительного газа, позволили автору варьировать состав получаемых пленок в широком диапазоне. Описанные в литературном обзоре результаты более ранних исследований пленок карбонитрида кремния помогли автору установить закономерности образования аморфной матрицы пленок $\text{SiC}_x\text{N}_y:\text{Fe}$. Так, использование гелия в качестве дополнительного газа приводит к осаждению пленок с самой высокой концентрацией углерода. Последовательная замена гелия на водород, а затем на аммиак, приводит сначала к уменьшению доли углерода и росту концентрации других элементов, а затем и к увеличению доли азота в пленках. Для пленок, полученных из разных газовых смесей, измерены их вольтамперные характеристики и показано, что их удельная проводимость зависит как от температуры осаждения, так и от состава газовой фазы. Очень важным результатом данной части работы является продемонстрированная возможность контроля удельной проводимости пленок за счет изменения состава аморфной матрицы. Хотя образование кристаллов силицидов железа с увеличением температуры приводит к значительному росту проводимости и вносит большой вклад в ее величину, диссертантом убедительно продемонстрирована возможность изменения удельной проводимости ферромагнитных пленок в интервале $10^{-5} - 10^{-2}$ См/м.

По диссертационной работе имеются следующие замечания:

1. Очевидно, автор предпринял попытку широко осветить процесс фазообразования в системе Si-C-N-Fe, чему посвящен пункт литературного обзора 1.2.2.2., в котором представлены результаты по синтезу керамик в четырехкомпонентных системах. В нем показано, что в этих системах возможно образование, как силицидов железа, так и его карбидов, и оксидов. После этого автор посвятил часть обзора описанию образования силицидов, которые образуются в рассматриваемом материале, но не уделил должного внимания карбидам и оксидам. Вероятно, стоило бы рассмотреть и их синтез.

2. Ферромагнетизм получаемых пленок $\text{SiC}_x\text{N}_y:\text{Fe}$, как показал автор, связан с включением в аморфную матрицу карбонитрида кремния, однако, введение

других железосодержащих фаз так же может приводить к проявлению магнитного упорядочения. Возможен ли контроль состава железосодержащих фаз в процессе синтеза пленок $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:Fe}$? Можно ли в данном процессе получить пленки с большей величиной коэрцитивной силы, поскольку контроль этого параметра может представлять интерес для потенциальных применений?

3. Следует обратить внимание на графическое представление результатов. Качество изображений не всегда позволяет легко проанализировать данные. Значения максимумов на рисунках можно определить, только сопоставив с данными, приведенными в тексте.

4. Трудно представить изменение ориентации (001) на (111) островков $\alpha\text{-FeSi}_2$ при эпитаксиальном сопряжении. Не совсем ясны причины изменения ориентации. Не может ли в данном случае происходить фазового перехода? Также вызывает вопрос стабильность фазы $\alpha\text{-FeSi}_2$ при комнатной температуре. На рис. 18 трудно проанализировать информацию о значениях в полевых фигурах. К сожалению, приведенным изображениям не хватает детализации.

5. Несколько различных анализ приведен в диссертации и автореферате при осаждении железа на поверхность кремния в атмосфере водорода. Так автореферате, на стр.12, приводятся данные по наблюдениям роста кристаллической фазы (001) $\alpha\text{-FeSi}_2$ при $900\text{ }^\circ\text{C}$ и (111) $\alpha\text{-FeSi}_2$ и при $1000\text{ }^\circ\text{C}$. На стр. 13 при обсуждении рис. 5 приводятся данные по отсутствию ориентированных структур в пленке при осаждении при $1000\text{ }^\circ\text{C}$, поскольку основной объем пленки – аморфный углерод. В диссертации данные на таком же рисунке (рис. 19) по мнению автора свидетельствуют о большом содержании Fe (соотношение Fe/C до5). Автору следует остановиться на одном объяснений полученного результата.

Приведенные замечания не снижают высокий уровень исследований, выполненных в диссертации и носят преимущественно рекомендательный характер для продолжения работы по этой актуальной тематике.


Пушкаревым Р.В. выполнен большой объем экспериментальной работы. Достоверность полученных результатов определяется их воспроизводимостью, согласованностью данных, полученных с помощью широкого спектра методов

исследования. Диссертация является законченной научно-исследовательской работой, по результатам которой опубликованы 6 статей, которые входят в перечень ВАК РФ и индексируются в системе WebofScience, и 19 тезисов докладов в материалах российских и зарубежных конференций.

В целом, автореферат и опубликованные работы полно отражают содержание диссертации.

Диссертация соответствует п. 5 «Изучение физико-химических свойств систем при воздействии внешних полей, а также в экстремальных условиях высоких температур и давлений», а также п. 6 «Неравновесные процессы, потоки массы, энергии и энтропии пространственных и временных структур в неравновесных системах» паспорта специальности 02.00.04 – физическая химия. Диссертация полностью соответствует всем требованиям п.9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24.09.2013, а ее автор Пушкарев Роман Владимирович заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Кандидат физико-математических наук,
И.о заведующего отделом
Ведущий научный сотрудник
Отдел 006 Федерального государственного
бюджетного учреждения науки Института
физики полупроводников им. А.В. Ржанова
Сибирского отделения РАН
08.11.2018
630090, Новосибирск,
проспект академика Лаврентьева, 13
+7(383)330 49 67


[Redacted]
С.А. Дворецкий

Подпись С.А. Дворецкого заверяю

Ученый секретарь Федерального
государственного бюджетного учреждения
науки Института физики полупроводников
им. А.В. Ржанова Сибирского отделения РАН
Кандидат физико-математических наук

[Redacted]
С.А. Аржанникова

