

Отзыв официального оппонента
о диссертации Андрея Викторовича Крупина
«Процессы роста и свойства эпитаксиальных гетероструктур
со слоями дифторидов никеля и кадмия»,
представленной на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук
(специальность 01.04.07 – Физика конденсированного состояния)

Диссертационная работа А.В. Крупина посвящена исследованию процессов эпитаксиального роста и структурных фазовых переходов в эпитаксиальных слоях на основе NiF_2 на подложках кремния, с ориентацией последних в плоскостях (111) или (001), а также изучению кинетических явлений в процессе эпитаксиального роста и свойств гетероструктур в системе $\text{CdF}_2/\text{CaF}_2/\text{Si}(111)$.

Рецензируемая диссертационная работа представляет собой законченный труд, включающий детальное описание технологии процессов роста гетероструктур и всех мероприятий по подготовке эпитаксиальной ростовой камеры и материалов, описание способов контроля качества пленки в процессе роста, а также описание набора методик для качественной оценки кристаллической структуры пленок вне ростовой камеры – дифракция рентгеновских лучей, атомно-силовая микроскопия.

Актуальность темы:

В диссертации рассмотрены механизмы роста слоев NiF_2 и CdF_2 с использованием буферного слоя CaF_2 для предотвращения химической реакции фторидов с кремниевой подложкой. При этом пленка CaF_2 в зависимости от условий роста и ориентации кремниевой подложки может быть либо сплошной, либо гофрированной. Это позволяет выращивать слои фторида никеля с различной ориентацией кристаллитов в плоскости подложки, а в случае фторида кадмия получать слои с ярко выраженными пирамидальными особенностями, возникающими из-за энергетического барьера Швёбеля на моноатомных ступенях. Интерес к эпитаксиальным и гетероэпитаксиальным структурам, а также к процессам, происходящим на границе раздела слоев как в процессе роста, так и после завершения ростовых экспериментов, никогда не снижался ни среди ученых, ни среди производителей микроприборов. Поэтому актуальность темы диссертации А.В. Крупина не вызывает сомнения, а результаты, полученные в данной работе, однозначно будут использованы другими исследователями при изучении процессов формирования и свойств других гетероструктур.

Новизна работы:

Работа ценна новизной и достоверностью результатов. Стоит обратить внимание на следующие результаты:

1. В серии экспериментов проводились исследования кристаллических фаз NiF_2 на подложках кремния. С помощью рентгенодифракционного анализа были получены результаты измерения постоянных решетки слоя NiF_2 на $\text{Si}(111)$, соответствующие значениям для метастабильной орторомбической фазы типа CaCl_2 , не наблюдавшейся ранее в кристаллах NiF_2 при атмосферных условиях.
2. Установлено, что на гофрированной поверхности $\text{CaF}_2(110)$ на $\text{Si}(001)$ фторид никеля растет с образованием стабильной тетрагональной фазы рутила. При этом минимизация полной энергии системы происходит за счет отклонения оси $[100]_{\text{NiF}_2}$ от нормали к граням $(111)_{\text{CaF}_2}$ на угол θ в плоскости перпендикулярной оси гофров.

3. Было показано, что на гофрированной поверхности буферного слоя $\text{CaF}_2(110)$ фторид никеля растет, образуя два типа доменов на каждой из фасеток (111) и (11-1). Вместе с тем, при наклонном падении молекулярного пучка по мере увеличения толщины слоя происходит увеличение площади домена, обращенного в сторону молекулярного пучка, за счет уменьшения площади другого домена. Построена теоретическая модель для данного явления и вычислены характерные параметры кинетических процессов на поверхности NiF_2 .

4. Установлено, что поверхность эпитаксиальных слоев $\text{CdF}_2(111)$ на $\text{CaF}_2(111)$ формируется за счет кинетических процессов и решающей роли барьеров Швёбеля.

5. На поверхности слоев $\text{CdF}_2(111)$ для тетраэдрических пирамидальных особенностей были найдены зависимости их среднего размера от толщины слоя, а также величины наклонов их фасеток от скорости роста CdF_2 . Используя теорию Зигерта и Плишке, были проведены расчеты и вычислены коэффициенты для формулы зависимости размера особенностей от толщины выращенного слоя.

Достоверность этих результатов в работе подтверждается многократными измерениями, а также сопоставлениями с теоретическими расчетами, проведенными, в частности, и в других работах.

Структура диссертационной работы:

Во введении обоснована актуальность темы исследования, сформулирована общая цель и основные задачи работы, ее новизна, изложены основные положения, выносимые на защиту, кратко представлена структура диссертации.

В первой главе рассмотрен ряд важных вопросов в области эпитаксиального выращивания и исследования фторидов металлов второй группы, фторидов металлов группы железа и фторидов редкоземельных металлов. Детально описана структура кристаллических решеток CaF_2 , SrF_2 , CdF_2 , BaF_2 , MnF_2 , FeF_2 , CoF_2 , NiF_2 и ее параметры. Описаны оптические, кристаллические и магнитные свойства данных материалов. Подчеркнуты причины, почему из перечисленного

ряда материалов выделены CdF_2 и NiF_2 . В частности, отмечено, что 1) гетероструктуры фторид кадмия/фторид кальция демонстрируют необычные электронные явления из-за присутствия гетероперехода первого рода; 2) при легировании трехвалентными примесями фторид кадмия из широкозонного диэлектрика превращается в полупроводник n-типа; 3) при легировании пленок фторида кадмия редкоземельными металлами можно ожидать примесную электролюминесценцию в широкой спектральной области от ближнего ультрафиолета до средней ИК-области. Интерес к NiF_2 связан с особой ориентацией его магнитных моментов. В отличие от других фторидов группы железа, магнитные моменты фторида никеля, находящиеся в двух подрешетках, немного отклонены от оси антиферромагнитного упорядочения и не полностью скомпенсированы. Таким образом, NiF_2 является антиферромагнетиком со слабым ферромагнетизмом. В связи с этим, в первой главе есть часть, посвященная описанию фазовых переходов и типов метастабильных фаз некоторых фторидов.

Экспериментальные методики, используемые для аттестации гетероструктур описаны во второй главе. Практическая значимость работы подчеркивается тем, что автор разработал и собрал автоматизированный блок системы управления установкой молекулярно-лучевой эпитаксии. В данную главу также включен раздел, посвященный физико-химической подготовке подложек.

В третьей главе представлено описание синтеза гетероструктур $\text{NiF}_2/\text{CaF}_2/\text{Si}(111)$. Путем изменения температуры и скорости роста пленок автор добивался высокого качества кристаллической структуры синтезируемых слоев. Качество слоев и эпитаксиальные соотношения с подложкой оценивались *in-situ* методом дифракции быстрых электронов. Более точно значения постоянных решетки NiF_2 анализировалось методом рентгеновской дифракции. Значимым результатом исследований стало обнаружение в слое фторида никеля ранее не наблюдаемой метастабильной орторомбической фазы.

Четвертая глава посвящена изучению процессов роста и свойств наноструктур NiF_2 на подложках $\text{Si}(001)$ с гофрированным буферным слоем CaF_2 . В данном

случае, кроме температуры и скорости роста, вводился дополнительный параметр, влияющий на особенность синтезируемых пленок – угол падения молекулярного пучка на поверхность образца. При нормальном падении пучка на плоскость подложки с гофрированным слоем CaF_2 пленка фторида никеля имеет два типа структурных доменов, что обусловлено различием плоскостей фторида кальция на двух склонах гофрированной поверхности – (111) и (11-1). Интересно, что при отклонении угла падения молекулярного пучка на подложку от нормального, наблюдается преимущественный рост одного из структурных доменов. Автор делает вывод, что преимущество имеет домен, растущий на склоне гофры, обращенном к источнику молекул.

Несомненно, важное значение с практической точки зрения имеет отдельное исследование формирования однодоменной структуры пленки фторида никеля при двухстадийном росте.

В главе пять изучалось влияние кинетики на формирование поверхности эпитаксиальных слоев CdF_2 , выращенных на подложках $\text{CaF}_2/\text{Si}(111)$. Было установлено, что размеры пирамидальных образований на поверхности пленок фторида кадмия имеют степенную зависимость от толщины пленки (показатель порядка 0.27), а угол их наклона прямо пропорционально зависит от скорости осаждения.

Достаточно неожиданно в этой главе присутствует часть, посвященная описанию явления оптического сдвига линий фотолюминесценции интерфейсного центра Eu^{3+} в сверхрешетках с легированными слоями фторида кальция $\text{CaF}_2:\text{Eu}/\text{CdF}_2$. Вероятно, это сделано для усиления практической значимости выбранных для диссертационного исследования объектов. Автором предлагается модель, которая объясняет присутствие в спектре люминесценции дополнительного пика. Этот пик приписывается ионам Eu^{3+} с кубическим окружением, которые образуются в результате ионизации Eu^{2+} и исчезновения электрона из ближайшего окружения последнего. Для образцов с толщиной слоя менее 10 монослоев вблизи интерфейса сверхрешетки дополнительно был обнаружен другой тип центра Eu^{3+} с тригональным окружением. Центр с пони-

женной симметрией окружения также объясняется расщеплением на 2.5 см^{-1} терма $^5D_{14f}$ оболочки для этого центра.

В заключении диссертации подводятся итоги работы и приводятся основные результаты диссертационного исследования.

После ознакомления с материалами диссертации следует заключить, что исследование, предложенное в диссертации, проведено тщательно и принципиальных замечаний или возражений не вызывает.

В качестве основного замечания, важного на наш взгляд с точки зрения представления результатов исследований в диссертации, следует отметить, что автор ни в тексте диссертации, ни в автореферате не указал личный вклад. При этом текст диссертации не структурирован достаточно четко с очевидным разделением материала, относящегося к литературным источникам или к собственным исследованиям. Поэтому весьма трудно понять из текста, что принадлежит руке автора, тем более, что существует достаточно ссылок на исследования, подобные тем, которые автор представил, например, в 5 главе диссертации.

1. B.C.Lee, A.Yu.Khilko, Yu.V.Shusterman, N.L.Yakovlev, N.S.Sokolov, R.N.Kyutt, S.M.Suturin, L.J.Schowalter. Structural and electrical characterization of epitaxial CdF_2 layers grown on $\text{Si}(111)$ and $\text{CaF}_2(111)$ substrates, Appl. Surf. Sci. 123/124 (1998) 590-594
2. A.K. Kaveev, R.N.Kyutt, M.M.Moisseeva, L.J.Schowalter, Yu.V.Shusterman, N.S.Sokolov, S.M.Suturin and N.L.Yakovlev. Molecular beam epitaxy and characterisation of CdF_2 layers on $\text{CaF}_2(111)$, J.Cryst.Growth, 201/202 (1999) 1105-1108
3. N.S.Sokolov, S.V.Gastev, A.Yu.Khilko, R.N.Kyutt, S.M.Suturin and M.V.Zamoryanskaya. CdF_2 - CaF_2 superlattices on $\text{Si}(111)$: MBE growth, structural and luminescence studies, J.Crystal Growth, 201/202 (1999) 10531056
4. N.S.Sokolov, S.V.Gastev, A.Yu.Khilko, S.M.Suturin, I.N.Yassievich, J.M.Langer, A.Kozanezcki, Tunneling-assisted autoionization of the localized impurities in nanostructures, Phys.Rev. B 59 (1999) R2525-2528

5. N.S.Sokolov, S.M.Suturin. MBE growth peculiarities of fluoride (CdF_2 - CaF_2) thin film structures. *Thin Solid Films*, v.367/1 -2 (2000) 112-119
6. S.M.Suturin, S.A.Basun, S.V.Gastev, J.M.Langer, R.S.Meltzer, N.S.Sokolov. Optical detection of electron transfer through interfaces in $\text{CaF}_2:\text{Eu}$ - CdF_2 superlattices, *Appl. Surf. Sci.* v. 162-163 (2000) 474-478
7. N.S.Sokolov, S.M.Suturin. MBE growth of calcium and cadmium fluoride nanostructures on silicon, *Appl. Surf. Sci.* v.175-176 (2001) 619-628
8. L.Pasquali, S. D-Addato, G. Selvaggi, S. Nannarone, N.S.Sokolov, S.M.Suturin, H.Zogg. Formation of CaF_2 nanostructures on $\text{Si}(001)$, *Nanotechnology* 12 (2001) 403-408
9. L. Pasquali, S. Suturin, N. Sokolov, G. Selvaggi, S. D'Addato, S. Nannarone. Electronic properties of CaF_2 nano-dimensional islands on $\text{Si}(001)$: a MDS and UPS study, *Nuclear Instruments and Methods B* 193 (1-4) 474 (2002)
10. С.В. Гастев, С.Э. Иванова, Н.С. Соколов, С.М. Сутурин и Е.М. Лангер. Фотолюминесценция и туннельный перенос заряда в СР $\text{CaF}_2:\text{RE}$ - CdF_2 на $\text{Si}(111)$. *ФТТ* 44(8), 1385 (2002).

Другие замечания по рецензируемой работе относятся, в основном, к погрешностям оформления рисунков и текста. Отметим некоторые из них, вызывающие трудности в восприятии материала.

1. В тексте диссертации встречаются аббревиатуры «МДП-структуры» или «КДБ пластины», но нет расшифровки. Можно предположить, что речь идет о структурах метал-диэлектрик-полупроводник (МДП структура). Также можно предположить, что «КДБ» — это пластина кремния с дырочной электропроводностью, легированного бором. Возникает вопрос: если автор указывает именно этот тип подложек, значит есть какая-то разница в процессе синтеза гетероструктур на данных подложках в отличие от случая, когда в качестве подложки берется, например, пластина КЭС (кремний с электронной электропроводностью, легированный сурьмой). В чем отличие?
2. На странице 33 из подписи к рисунку 1.17 не ясно какие кривые являются теоретическими, какие – экспериментальными.

3. На странице 37, рисунок 1.18, не подписаны символы, относящиеся к ионам Mn^{2+} и ионам F^- .

4. Страница 62. Следовало нарисовать схему расположения образца под пучком со всеми возможностями вращения образца в экспериментах на стандартном четырехкружном дифрактометре, а не ограничиваться только текстом.

5. Страница 67 и 68 на рисунках 3.3(справа) и 3.4 из подписей оси абсцисс есть только единицы измерения, поэтому приходится догадываться, что речь идет о величине переданного импульса.

6. На всех картах дифракции быстрых электронов (всего 21 карта) рефлексам не сопоставлены индексы Миллера. Такое сопоставление лишь дважды сделано, но на отдельных панелях, что затрудняет анализ предложенного экспериментального материала. Например, утверждение автора на странице 85 диссертации, что «... в начальный момент роста NiF_2 на поверхности кристаллитов присутствуют плоскости (100), а в конце роста – плоскости (101).» следует принять на веру, из-за отсутствия идентификации рефлексов.

Присвоение индексов Миллера определенным рефлексам совершенно не трудно сделать в программном пакете «Carine» для любого типа структур. Надо было уделить большее внимание представлению иллюстративного материала в тексте диссертации.

7. Параграф 4.1.2 «Кристаллическая структура и морфология поверхности» представлен с минимальным набором иллюстраций, хотя полностью посвящен анализу рентгеноструктурных данных. Опять-таки приходится принимать все выводы «на веру». При этом странно, что сначала автор утверждает, что с ростом толщины пленки в ее структуре наблюдается только один кристаллит, а затем приступает к анализу ориентации кристаллографических осей двух структурных доменов именно на самой толстой пленке, где рефлекс от более слабого домена должны иметь минимальную интенсивность.

8. На странице 85 в подписях к рисунку 4.9 (на панели рисунка) введены параметры, значение которых будет объяснено только через 3 страницы текста.
9. На страницах 85-88 приведена модель для расчета параметров роста кристаллитов на поверхности гофрированного буферного слоя, при этом некоторые символы, используемые в уравнениях не введены, например, «каппа» с нижним символом «х», «каппа» с нижним символом «у», k на странице 87.
10. Параграф 5.2 «Структурная и морфологическая характеристика сверхрешеток» удивляет способом изложения материала. Автор утверждает, что в работе проведено комплексное исследование сверхрешеток $\text{CdF}_2 - \text{CaF}_2:\text{Eu}$ с различной толщиной бислоя. Но лишь ограничивается перечислением определенных параметров: «сделана оценка плотности верхнего слоя и среднеквадратичной амплитуды шероховатости интерфейсов» не приводя никаких данных.
11. В тексте присутствует рисунок 5.20, на который нет ни одной ссылки.

Высказанные замечания не снижают общую положительную оценку уровня диссертационной работы и не умаляют ее научной и практической ценности. Автор диссертации достиг поставленной цели исследования и доказал все вынесенные на защиту положения. Подтверждением тому также является серьезная апробация результатов на 22 научных конференциях и публикации результатов в 5 статьях периодических изданий, входящих в список ВАК.

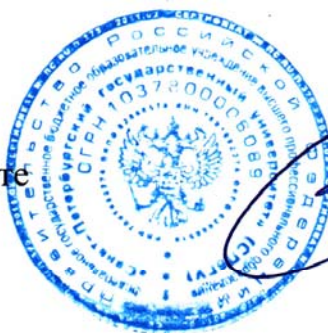
Список литературы, приведенный в диссертации, состоит из 105 наименований и содержит обширную библиографию по теме диссертационного исследования. Содержание автореферата и работ, опубликованных автором по теме диссертации, правильно отражают содержание диссертации.

Таким образом, диссертация А.В. Крупина является актуальной самостоятельной научно-квалификационной работой, в которой содержится решение задачи, имеющей существенное значение для современной физики – исследование процессов эпитаксиального роста и структурных фазовых переходов в эпитаксиальных слоях на основе NiF_2 на подложках кремния, с

ориентацией последних в плоскостях (111) или (001), а также изучение кинетических явлений в процессе эпитаксиального роста и свойств гетероструктур в системе $\text{CdF}_2/\text{CaF}_2/\text{Si}(111)$.

Принимая во внимание все вышеизложенное, следует утверждать, что диссертация Андрея Викторовича Крупина «Процессы роста и свойства эпитаксиальных гетероструктур со слоями дифторидов никеля и кадмия» соответствует требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям в соответствии с «Положением о порядке присуждения ученых степеней», а ее автор, несомненно, достоин присуждения ему ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния.

Проректор по научной работе



С. П. Туник

28.04.2014

Официальный оппонент:

кандидат физико-математических наук,

доцент Санкт-Петербургского

государственного университета

Наталья Анатольевна Григорьева

A handwritten signature in blue ink, belonging to N.A. Grigorieva, is written over the text of her name and title.

Н.А. Григорьева

Исполнитель: Н. А. Григорьева, тел. +7 921 7469488, e-mail: natali@lns.pnpi.spb.ru