

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

**доктора физико-математических наук, старшего научного сотрудника – заведующего
лабораторией электроники полупроводников с большой энергией связи**

Мохова Евгения Николаевича на диссертационную работу

Лебедева Сергея Павловича

**«ПОЛУЧЕНИЕ ГРАФЕНА МЕТОДОМ ДИССОЦИАТИВНОГО ИСПАРЕНИЯ
(СУБЛИМАЦИИ) ПОВЕРХНОСТИ SiC И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ СТРУКТУР**

**ГРАФЕН/SiC», представленную к защите на соискание ученой степени кандидата
физико-математических наук по специальности 01.04.10 – «физика полупроводников».**

1. Актуальность избранной темы.

Диссертация Лебедева Сергея Павловича посвящена разработке новых методов получения качественных слоев графена на подложках карбида кремния (SiC), исследованию свойств структур графен/SiC и созданию на их основе полупроводниковых приборов. Как известно, графен обладает многими выдающимися качествами, например, высокой подвижностью носителей заряда при комнатной температуре, оптической прозрачностью в широком спектральном диапазоне, возможностью изменения типа носителей заряда и их концентрации при приложенном внешнем напряжении, а также - высокой прочностью и теплопроводностью. Сочетание подобных свойств открывают широкие перспективы использования этого материала для полупроводниковой электроники, с характеристиками, недоступными для современных приборов на основе традиционных полупроводниковых материалов. К настоящему времени уже доказана принципиальная возможность создания на базе графена диодов и транзисторов, солнечных элементов и фотодетекторов.

Для успешного промышленного производства электронных устройств на базе графена требуется обеспечить получение качественных однородных слоев графена большой площади с заданными электрофизическими характеристиками. Однако, отсутствие эффективных методов получения такого материала существенно ограничивает практическое применение графена.

В рецензируемой работе Лебедевым Сергеем Павловичем предложен оригинальный способ получения однородных слоев графена путем сублимации поверхности карбида кремния (SiC) в процессе термического отжига. Наличие коммерческих высокоомных (полуизолирующих) подложек SiC, используемых для получения графена в предложенном диссертантом технологии, снимает необходимость его последующего переноса на другие диэлектрические подложки. Размеры современных подложек SiC (6 дюймов в диаметре), а также объемы промышленного производства данного материала позволяют наладить на основе структур графен/SiC серийное производство различных полупроводниковых приборов.

2. Степень обоснованности научных положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации.

Все основные положения, выводы и рекомендации, сформулированные в диссертации С.П. Лебедева научно обоснованы и аргументированы. Научные положения и практические рекомендации диссертационного исследования основываются на результатах и выводах, сущностная часть которых не противоречит данным исследований, опубликованных в признанных научным сообществом фундаментальных и прикладных

трудах отечественных и зарубежных авторов. Обобщение полученных результатов проведено с соблюдением научной преемственности с данными, представленными в предшествующих работах по рассматриваемой теме, что подтверждается списком цитируемых работ из 126 наименований.

3. Достоверность и новизна исследования, полученных результатов, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации.

Достоверность результатов проведённого исследования сомнений не вызывает, поскольку работы выполнены с использованием самых современных методов диагностики исследуемых материалов, что позволило диссертанту получить ряд результатов, обладающих научной новизной, подтверждённую достоверность которых отражает список публикаций автора диссертации в реферируемых отечественных и международных научных изданиях.

4. Значимость для науки и практики полученных автором результатов.

В процессе работы Лебедев Сергей Павлович получил огромный экспериментальный материал, позволивший оптимизировать условия синтеза тонких графеновых плёнок, толщиной в 1-2 монослоя, на поверхности монокристаллического SiC. В результате выполнения работы были получены качественные однородные слои графена с размерами, более 100 мкм². Успеху выполнения поставленных задач способствовала хорошая теоретическая подготовка диссертанта, на базе которой им был проведен глубокий анализ влияния разнообразных технологических факторов на процесс осаждения графена и свойства выращиваемых слоев. Высокое качество и однородность слоев графена позволило Лебедеву Сергею Павловичу создать на базе структур графен/SiC чувствительные сенсоры, перспективные для использования в медицине.

Наиболее важными с точки зрения новизны являются следующие полученные результаты:

1. Разработано два способа высокотемпературной предростовой подготовки поверхности подложек к росту графена. Первый способ заключается в отжиге подложки в высоком вакууме до температур 1400–1500 °С с использованием закрытой танталовой ячейки. Второй способ заключается в высокотемпературном отжиге поверхности подложки SiC в газовой смеси, содержащей аргон с добавлением и 5% водорода. Установлено, что отжиг при температуре 1300±10°С и длительности - 30 мин позволяет получать узкие террасы шириной 200–300 нм, а при 1550–1600°С и длительности 1 мин. – террасы шириной 2–3 мкм.
2. Проведены теоретические расчеты влияния различных технологических параметров, в том числе температуры отжига, давления инертного газа, скорости нагрева и охлаждения образца, на толщину слоя графена, образующегося в процессе сублимации поверхности подложки SiC. Определены интервалы значений данных параметров, позволяющих формировать на поверхности SiC пленку графена, толщиной 1–2 атомных слоя. С учетом теоретических оценок проведено экспериментальное исследование степени влияния различных технологических параметров на процесс роста слоя графена на поверхности SiC. Установлены оптимальные технологические условия получения сплошного графенового покрытия подложки SiC.
3. Определена зависимость морфологии поверхности, которая формируется в процессе роста графена в атмосфере аргона от скорости нагрева образца. Различные комбинации морфологии исходной поверхности образца и скорости нагрева позволяют получать атомно-гладкие террасы различной ширины с преимущественно монослойным графеновым покрытием.

4. Установлена взаимосвязь характера морфологии поверхности SiC после роста графена с формой и размером включений двухслойного графена в графеновой пленке. В случае образования широких террас (> 1 мкм) после роста графена, двухслойные включения имеют вид узких длинных полос и располагаются вдоль края всей террасы. Формирование узких террас ($< 0,5$ мкм) сопровождается образованием отдельных «островков» двухслойного графена, ширина которых совпадает с шириной террасы, а их длина занимает лишь малую часть протяженной террасы.

5. Проведены исследования транспортных свойств графена в магнитных полях от 0 до 30 Тл в температурном диапазоне 4.2–300К. В слабых магнитных полях (менее 1 Тл) и при температурах ниже 100К наблюдалось отрицательное магнетосопротивление, являющееся следствием слабой локализации. Впервые в структурах графен/SiC в магнетосопротивлении при повышении температуры диссертантом был обнаружен переход от слабой локализации к слабой антилокализации. В сильных магнитных полях (10–30 Тл) наблюдалась выраженная картина осцилляций Шубникова - де Гааза (ШдГ), которая демонстрирует четырехкратное вырождение спектра носителей вследствие двойного спинового и двойного долинного вырождений, а также проявление фазы Берри.

6. Изготовлены чувствительные сенсорные элементы (сенсоры) на основе структур графен/SiC для применений в качестве газовых и биосенсоров.

5. Рекомендации по использованию результатов и выводов диссертации.

Результаты и выводы диссертации могут быть использованы при решении прикладных задач по созданию сенсоров на базе графена, а также при проведении дальнейших фундаментальных исследований, необходимых для разработки промышленных технологий получения слоев графена большой площади и приборов на их основе.

6. Содержание диссертации, ее завершенность.

Структура диссертационной работы логически выдержана. Научные положения и выводы диссертации аргументированы, практическая апробация методических разработок автора свидетельствует о высоком научном и практическом уровне выполненной работы. Диссертация, объемом 164 печатных листов, содержит 61 рисунок, 9 таблиц и 126 литературных ссылок. Она включает в себя введение, 5 глав и заключение.

Введение посвящено актуальности темы диссертации, практической и научной значимости полученных результатов, в ней сформулированы основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе изложены физико-химические основы получения графена на поверхности SiC. В ней дан анализ структурным и транспортным свойствам графена, показана его перспективность для создания различных электронных приборов, приведен обзор известных методов получения графеновых и мультиграфеновых пленок. Здесь же описан процесс диссоциативного испарения (сублимации) SiC при высокотемпературном нагреве, который положен в основу способа получения графена, предложенного диссертантом.

Во второй главе обсуждается методика роста графена на поверхности SiC. При помощи пакета программ COMSOL Multiphysics построена компьютерная модель внутренней оснастки ростовой камеры и осуществлен расчет вариации температурных полей при нагреве тигля до температуры роста графена. В этой же главе дано детальное описание методов исследования поверхности SiC и графеновой пленки. Несомненным достоинством работы является использование для этой цели большого числа современных методов, таких как оптическая и атомно-силовая микроскопия, Кельвин-

зондовая силовая микроскопия, дифракция быстрых электронов и рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия. Исследование структурных особенностей графеновых пленок проводилось методами спектроскопии комбинационного рассеяния света, просвечивающей электронной микроскопии и фотоэлектронной спектроскопии с угловым разрешением. Электрофизические параметры графеновых пленок определялись путем изучения гальваномагнитных явлений, возникающих в графене в интервале температур от 4.2K до 300K. Именно использование современной аппаратуры позволило автору решить сложнейшую задачу получения высококачественных однородных тонких пленок графена большой площади.

Третья глава посвящена разработке методов подготовки поверхности подложек SiC к росту слоев графена, а также улучшению их поверхностной структуры. С помощью известных методов поверхность подложки очищалась от органических и неорганических загрязнений. Но этого оказалось недостаточным для роста качественных пленок графена. Автором была разработана специальная методика модификации поверхности подложки, получения на ней рельефа с атомно-гладкими террасами, разделенными ступеньками одинаковой высоты. Диссертантом было установлено, что этот рельеф можно получить при отжиге в танталовом тигле и в атмосфере инертного газа (аргона), если температура не превышает 1500 °C. Близкие результаты по формированию атомно-гладких террас достигаются также путем высокотемпературного отжига подложек SiC в водородо-содержащей атмосфере.

В четвертой главе исследован механизм образования графенового слоя на поверхности SiC при высокотемпературном отжиге. Для этого исследовалось влияние различных технологических параметров процесса термообработки, а также кристаллографической ориентации поверхности и политипа подложки, на свойства формирующегося слоя графена. Основной целью исследования было определение режимов формирования однородных углеродных пленок толщиной 1–2 атомных слоя. Были произведены теоретические расчеты, позволяющие сузить область поиска каждого параметра и определить наиболее вероятные условия покрытия кристалла SiC углеродом толщиной 1–2 атомных слоя. Установлено несколько этапов формирования графенового покрытия поверхности SiC.

В пятой главе представлены результаты исследований гальваномагнитных свойств графеновых пленок, а также примеры применения структур графен/SiC в качестве чувствительного сенсорного элемента. Обнаружено, что тип проводимости графеновой пленки, зависит от кристаллографической ориентации грани. Для графеновых пленок, выращенных на Si-грани, достигнуты достаточно высокие значения подвижности носителей заряда при комнатной температуре, порядка 6000 см²/(В·с). Автором исследована возможность применения структур графен/SiC в качестве чувствительного сенсорного элемента. Принцип действия графеновых сенсоров основан на изменении сопротивления графена при адсорбции на его поверхности различных молекул химических соединений. Регистрация относительной величины изменения сопротивления позволяет дать количественную оценку концентрации определенных молекул в окружающей среде. Изготовленные сенсоры применялись для исследования чувствительной способности графена к молекулам газа. Подобные сенсоры, в частности перспективны для ранней диагностики различных социально-значимых заболеваний человека, характеризующихся наличием в биологических жидкостях определенных антигенов низкой концентрации.

Достоверность результатов, полученных в рамках диссертационной работы, апробирована в рамках участия в международных и отечественных конференциях по физике полупроводников, а также рядом публикаций в международных и отечественных журналах. Автореферат полностью отражает содержание диссертационной работы.

7. Замечания к содержанию и оформлению диссертации

Несмотря на перечисленные достоинства работы, необходимо отметить следующие незначительные замечания:

1. Не вполне ясны причины существенного различия свойств слоев графена, выращенных на полярных гранях SiC подложек.
2. Не ясно, как влияют структурные дефекты подложки, в частности торчковые дислокации, на свойства приборных структур.
3. Не проведена оценка напряжений, возникающих вблизи фазовой границы SiC – графен, хотя отмечается, что поверхность подложки SiC влияет на свойства графена.

Указанные замечания, однако, не влияют на оценку достоверности основных полученных результатов диссертационной работы и на общую положительную оценку работы.

8. Заключение о соответствии диссертации критериям, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук

Диссертационная работа Лебедева Сергея Павловича «ПОЛУЧЕНИЕ ГРАФЕНА МЕТОДОМ ДИССОЦИАТИВНОГО ИСПАРЕНИЯ (СУБЛИМАЦИИ) ПОВЕРХНОСТИ SiC И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ СТРУКТУР ГРАФЕН/SiC», в которой разработан оригинальный способ получения графена, толщиной 1-2 монослоя, большой площади, проведено глубокое исследование физических характеристик этого материала и изготовлены на его основе сенсоры с уникальными параметрами, полностью соответствует требованиям, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук., а ее автор – Лебедев Сергей Павлович, безусловно заслуживает присуждения искомой степени по специальности 01.04.10 – «физика полупроводников».

Официальный оппонент,
Доктор физико-математических наук,
Старший научный сотрудник – заведующий лаборатории
электроники полупроводников с большой энергией связи,
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук
194021 Санкт-Петербург, Политехническая ул., д. 26
Тел. +7(812)5159273,
mokhov@mail.ioffe.ru

Мохов Евгений Николаевич
(расшифровка подписи)

(подпись)
Дата « 19 » мая 2021 г.

Печать организации

Подпись Мохова Е.Н.: заверяю, ученый секретарь Физико-технического института им. А.Ф. Иоффе, кандидат физико-математических наук

Патров Михаил Иванович

Подпись