

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертацию Сахарова Юрия Владимировича
«Структура и свойства пористых оксидных пленок, модифицированных углеродом», представленной на соискание ученой степени доктора технических наук по специальности 01.04.04 – Физическая электроника

Актуальность исследований структуры и свойств пористых оксидных пленок, модифицированных углеродом, обусловлена перспективностью их применения во многих областях микро- и нанoeлектроники, фотоники, оптоэлектроники благодаря удачному сочетанию управляемых электрофизических и оптических свойств таких пленок. Их практическое использование в качестве изолирующих материалов с низкой диэлектрической проницаемостью, просветляющих и антиотражающих покрытий, световодов и интерференционных фильтров, активных слоев газочувствительных датчиков и датчиков влажности, буферных слоев для металлизации и эпитаксии структур, исходных материалов для получения наномембран и фильтров позволяет существенно расширить электронную компонентную базу.

Диссертация посвящена разработке физико-химических основ синтеза тонких пористых пленок диоксида кремния SiO_2 и других оксидных неорганических диэлектриков, модифицированных углеродом и формируемых в плазме тлеющего разряда, имеющих большое прикладное значение в микроэлектронике TiO_2 , Ta_2O_5 , Nb_2O_5 .

Особенно важным направлением диссертации является тот факт, что установленные **фундаментальные физико-химические закономерности** и разработанные на их основе технологии получения пленок пористых оксидных диэлектриков, модифицированных углеродом, позволяют управлять структурой, составом, электрическими, оптическими и механическими свойствами **для их практического использования** в той или иной области микроэлектроники, фотоники, сенсорики и др.

Диссертация Ю.В.Сахарова изложена на 300 страницах, состоит из введения, 6 глав, заключения и списка цитируемой литературы, содержит 121 рисунок, 4 таблицы и 5 приложений. Список литературы состоит из 56 наименований авторских публикаций и 267 наименований цитируемой литературы.

Введение посвящено вопросам актуальности получения и исследований пористых материалов, их практической и теоретической значимости для микро- и нанoeлектроники. Автор справедливо делает вывод о том, что существующие технологии изготовления пористых материалов не могут быть реализованы в вакуумных условиях. Это обстоятельство существенно затрудняет их встраивание в типовые технологические маршруты и операции изготовления приборов и устройств микро- и нанoeлектроники.

В первой главе рассматриваются общие вопросы пористости, технологии изготовления нанопористых материалов, структуры пористых материалов, их основных параметров, классификации и моделей.

При этом автор справедливо обращает внимание на условность применяемого на практике деления твердых тел на пористые, непористые, мало- или высокопористые, и подчеркивает, что более правильно эту границу оценивать по степени изменения свойств пористого тела и особенно по появлению новых физических качеств, свойственных только пористым средам, таких, как значительная диффузионная проницаемость, малое гидродинамическое сопротивление, фильтрующая способность, высокие адсорбционные свойства и развитая внутренняя поверхность, малая звуко- и теплопроводность и др.

Дается характеристика другому необходимому признаку, по которому твердые тела относятся к пористым системам, а именно, дискретности свободного объема, который может быть разделен на элементарные структурные элементы – поры, отличающиеся размером, формой, характером связи между собой и формирующим чаще всего непрерывную в пространстве открытую пористую структуру твердого тела.

В последнем разделе второй главы автор дает характеристику распространенным способам получения пористых материалов химическими и электрохимическими методами, а также таким, как темплатный (матричный) синтез, золь-гель метод и осаждение из газовой фазы, и делает вывод о том, что все известные методы не могут быть реализованы в вакуумных условиях, и это существенно затрудняет их встраивание в типовые технологические маршруты и операции изготовления приборов и интегральных схем. Литературный обзор четко структурирован и дает полное представление о пористых материалах, их структуре и классификации, а также о текущем состоянии исследований и проблематике в этой области.

В конце главы приводится краткое обобщение и формулировка цели диссертационного исследования.

Во второй главе приводится описание экспериментальной установки, технологии изготовления экспериментальных образцов, методов исследования и техники эксперимента. Проведено микроскопическое исследование поверхности и скола оксидных пленок SiO_2 , TiO_2 , Ta_2O_5 , Nb_2O_5 , нанесенных на подложки из GaAs, а также элементного состава пленок при различных степенях модификации углеродом. Показано, что модификация углеродом в процессе формирования оксидных диэлектрических пленок в плазме тлеющего разряда приводит к формированию развитой пористой структуры с возможностью варьирования параметрами пористости в диапазоне 10–75 % и радиусом пор в диапазоне 10–40 нм, в зависимости от степени модификации – S_c . Модель пористой структуры может быть представлена в виде плотно упакованных стержней исходного материала с преобладанием координационного числа 4. При этом модификация оксидных пленок углеродом практически не оказывает никакого влияния на состав диэлектрика.

Основной причиной произошедших изменений – протекание химической реакции углерода с кислородом, с образованием летучих соединений, приводящих к разрыхлению пленки и формированию на ее поверхности развитой пористой структуры.

Проведенные микроскопические исследование поверхности и скола исследуемых оксидных пленок при нанесенном верхнем электроде, показали «свисание» пленки верхнего электрода вглубь пор. Моделирование распределение электрического поля в области пор показало значительное усиление напряженности, в особенности при малых толщинах диэлектрика, соизмеримых с диаметрами пор.

Третья глава посвящена исследованию электрических свойств диэлектрических пленок TiO_2 , SiO_2 , Ta_2O_5 , Nb_2O_5 , модифицированных углеродом, с учетом процессов адсорбции и десорбции воды.

Показано, что образование пористой структуры в исследуемых оксидных пленках приводит к уменьшению диэлектрической проницаемости в 1,6–2 раза, тангенса угла диэлектрических потерь в 3–5 раз, проводимости в 5–10 раз, электрической прочности в 4–10 раз, а также к изменению механизма электропроводности. При этом приводится доказательство прыжкового механизма электропроводности (механизм Мотта). Снижение электропроводности объясняется образованием обедненных областей вокруг пор за счет захвата носителей заряда ловушками на поверхности пор.

Проведено исследование процессов адсорбции и десорбции воды пленками оксидных диэлектриков, модифицированных углеродом, в составе структур металл – диэлектрик – полупроводник (МДМ) и металл – диэлектрик – полупроводник (МДП). На основе полученных данных доказано существование в пленках капиллярного эффекта, приводящего к изменению электрических характеристик структур при относительной влажности более 70 %. Также обнаружено смещение на 5–10 °С в низкотемпературную область температуры фазового перехода лед – вода. При этом изменение электрических свойств и смещения фазового перехода напрямую определяются степенью модификации пленок углеродом – S_c .

В конце главы приводятся результаты статистической обработки экспериментальных данных, которые показали, что увеличение степени модификации исследуемых пленок углеродом, приводит к улучшению воспроизводимости удельной емкости, тангенса угла диэлектрических потерь, при этом их частотные распределения стремятся к нормальным.

В четвертой главе приводится исследования процесса электрической формовки диэлектрических пленок TiO_2 , SiO_2 , Ta_2O_5 , Nb_2O_5 , модифицированных углеродом в составе МДМ-структур.

Экспериментально доказано, что основным механизмом влияния пористости на параметры электрической формовки является уменьшение размеров формованных каналов вследствие изменения кинетики процесса. Изменение кинетики является следствием термоионизационного расширения газа в закрытых порах, что приводит к увеличению давления на пленку верхнего электрода. В результате происходит образование формованных

каналов за меньшее время (10–20 мкс) из локальных шарообразных вздутий с начальным диаметром порядка 0,01–0,05 мкм, плотность и диаметр которых определяется параметрами пористости диэлектрической пленки. В результате происходит увеличение плотности эмиссионного тока в 5–15 раз, ускорение процесса электрической формовки, а также снижение деградационных процессов, приводящих к ухудшению эмиссионного тока в процессе работы.

При этом доказано, что локальность электрического поля, необходимая для протекания процесса формовки, формируется преимущественно в области пор как за счет усиления электрического поля в самих порах, так и за счет уменьшения толщины, связанного с «провисанием» пленки верхнего электрода вглубь пор, что также приводит к снижению влияния «эффекта площади». Доказательства основываются как на экспериментальных данных, так и на основе моделирования распределения электрических полей в формованных каналах.

Пятая глава посвящена исследованию оптических и механических свойств диэлектрических пленок TiO_2 , SiO_2 , Ta_2O_5 , Nb_2O_5 , модифицированных углеродом, а также исследование пористости методом емкостной порометрии.

Показано, что наличие пористой структуры оксидного диэлектрика, вследствие его модификации углеродом приводит к уменьшению оптической щели Тауца на 5–7 %, уменьшению показателя преломления на 15–20 %, снижению механических напряжений в 1,5–2 раза, снижению микротвердости и модуля Юнга в 1,2–1,4 раза, адгезии в 1,5–1,8 раза и износостойкости в 1,5–2 раза. Уменьшение оптической щели Тауца обусловлено образованием дополнительных энергетических уровней (ловушек), существование которых было доказано во второй главе.

Анализ распределения пор по размерам, проведенный методом емкостной порометрии, показал, что с увеличением степени модификации пленок углеродом происходит уменьшение размера пор, что приводит к повышению их плотности и увеличению общей пористости. Наибольшей пористостью, порядка 75 %, обладает пленка SiO_2 , наименьшей, порядка 40 %, – пленки Ta_2O_5 и TiO_2 . Чуть большей пористостью, порядка 50 %, обладают пленки Nb_2O_5 . Разница в значениях пористости связана с разными размерами пор в пленках. При увеличении толщины диэлектрических пленок в диапазоне от 40 до 400 нм пористость уменьшается с 75 % до 10 % вследствие осаждения большей части материала на краях пор, что вызывает их постепенное зарастание.

Шестая глава посвящена практическому применению пористых оксидных пленок, модифицированных углеродом.

Показана применимость пористых оксидных пленок, модифицированных углеродом в качестве активного слоя МДМ-катода, активного элемента датчика влажности и углеводородов, просветляющих покрытий для приборов оптоэлектроники, трековых мембран для фильтров обратного осмоса, активных слоев мемристорных структур. Большинство

технических решений и способов, разработанных автором в рамках данной работы, защищены патентами и подтверждаются актами внедрения.

В заключении сформулированы основные **выводы по диссертационной работе**, в которых приводится обобщение основных результатов и выводов.

Список литературы состоит из 57 наименований авторских публикаций и 266 наименований цитируемой литературы на работы отечественных и зарубежных авторов, что дает целостное и полное представление о современном состоянии исследований в области пористых материалов, их проблематике, степени разработанности темы исследования и вкладе автора в ее развитие.

Среди наиболее значимых с научной точки зрения результатов, полученных автором диссертационного исследования, можно отметить

- физико-химические основы синтеза пористых пленок оксидных диэлектриков в условиях тлеющего разряда;
- качественную модель пористой структуры тонких оксидных пленок, модифицированных углеродом;
- выявленные механизмы влияния пористой структуры на электрические, оптические и механические свойства;
- изменение кинетики процесса электрической формовки и пробоя в тонких и ультратонких слоях пористых оксидных диэлектриков.

Данные результаты составляет **научную новизну** исследования, а также расширяют существующие фундаментальные представления о механизмах формирования и структуре пористых пленок неорганических диэлектриков в условиях вакуума, особенностях токопереноса, процессах пробоя и электрической формовки. Понимание данного механизма дает уникальную возможность прогнозирования свойств и структуры получаемых пористых оксидных пленок, что позволяет расширить существующую электронную компонентную базу с перспективой разработки новых устройств на их основе.

Несомненная **практическая значимость** полученных результатов состоит в том, что автором диссертации

- разработаны физико-химические основы синтеза пористых пленок SiO_2 , модифицированных углеродом с низкой ($k < 3,8$), и ультранизкой ($2 < k < 2.2$) диэлектрической проницаемостью;
- разработан способ повышения плотности эмиссионного тока с формованных МДМ-структур на основе пористых оксидных пленок, модифицированных углеродом;
- разработаны просветляющие покрытия на основе пористых оксидных пленок, модифицированных углеродом для приборов оптоэлектроники и фотоники;
- разработана конструкция трековых мембран на основе пористых оксидных пленок нанесенных на полиэтилентерефталатные пленки для фильтров обратного осмоса;
- разработана конструкция датчика влажности и углеводов на

- основе пористых оксидных пленок, модифицированных углеродом;
- разработана модель мемристорной структуры на основе комбинации слоев пористого и непористого TiO_2 .
 - разработана модель совершенного волноводного радиатора рентгеновского излучения на основе структур Ta-C-Ta и W-C-W с пористым диэлектриком.

Результаты, полученные автором, прошли экспериментальную апробацию, защищены патентами, в том числе и на способ изготовления пористых пленок, а также внедрены в производство, что подтверждается актами внедрения.

Достоверность и обоснованность выполненных исследований диссертации определяется использованием в ходе работы современной диагностической аппаратуры и методов анализа, статистически значимым объемом экспериментальных данных, корреляцией теоретических и экспериментальных результатов с данными работ других авторов по аналогичной и смежной тематикам, сопоставимостью экспериментальных результатов, полученных на различном оборудовании с применением разных методик, использованием визуальных данных (микрофотографий), сходимостью результатов моделирования с экспериментальными данными, апробацией теоретических и экспериментальных результатов на конференциях, семинарах; публикацией статей в рецензируемых журналах; наличием патентов; внедрением результатов работы в промышленное производство, а также в научную сферу для проведения совместных исследований в рамках НИОКР, неоднократной поддержкой научных работ автора РФФИ.

Замечания по диссертационной работе:

1. Для характеристики пор автор использует классификацию М. М. Дубинина, в соответствии с которой, явно по недоразумению, относят к микропорам поры, радиус которых менее 1 нм. Возникает вопрос, почему поры такого размера не называются нанопорами? Ведь известен нанопористый кремний наряду с мезопористым и макропористым кремнием. Однако, это замечание можно отнести к терминологическому недоразумению.
2. Более существенное замечание относится к отсутствию рентгенофазовых исследований модифицированных и немодифицированных оксидных пленок, а также пленок после электрической формовки. Отсутствие таких исследований оставляет открытым вопрос, какой фактор более влияет на свойства пористых пленок, изменения атомного состава/стехиометрии оксидов или фазовые/структурные превращения? А может быть, фазовые переходы из аморфного состояния в нано- или поликристаллическое состояние при модификации и формовке? На все эти многочисленные вопросы по каждой из исследованных систем в диссертации нет ответов.
3. Каков механизм уменьшения размеров пор и повышения их плотности, происходящий при увеличении степени модификации пленок углеродом
4. Утверждение об отсутствии в модифицированных оксидных пленках

элементарного или химически связанного с оксидами углерода на основе данных микроанализа и Оже-спектроскопии представляется неубедительным. Участие углерода в пассивации многочисленных оборванных связей особенно в модифицированном и подвергнутом формовке SiO_2 более чем вероятно. Для доказательства или опровержения этого факта следовало бы привлечь исследования химических сдвигов основных уровней кремния и углерода методом рентгеноэлектронной спектроскопии или рентгеновской эмиссионной спектроскопии.

Вместе с тем, отмеченные замечания и возникающие вопросы не снижают достоинств представленного научного труда и не влияют на высокую оценку научного уровня и практических результатов диссертационной работы.

Заключение

Диссертационная работа Сахарова Ю.В. представляет собой законченное фундаментальное исследование, направленное на решение крупной научной задачи, связанной с синтезом новых многофункциональных материалов, перспективных для применения в различных областях науки и техники. Сильной стороной диссертации, является новый, разработанный и запатентованный автором, способ формирования пористых пленок неорганических диэлектриков с возможностью варьирования в широких пределах параметрами пористости, а соответственно их электрическими, оптическими и механическими свойствами. Данный способ обладает новизной и универсальностью, а также может быть проведен в вакуумных условиях, что позволяет встраивание его в типовые технологические операции и маршруты при изготовлении приборов микроэлектроники.

Автором проведен большой объем экспериментальных исследований, выполненных на высоком научном и техническом уровне с применением современной диагностической аппаратуры и апробированных методик исследования, проведена статистическая обработка, анализ полученных результатов, построены и доказаны выдвинутые гипотезы, проведено моделирование и сопоставление, сделаны научно обоснованные выводы, составляющие научную новизну и практическую значимость.

Сформулированные автором выводы связаны между собой, не имеют внутренних противоречий, а также не противоречат существующим научным представлениям. Основные результаты работы опубликованы в рецензируемых научно-технических журналах, входящих в рекомендованный Перечень ВАК. Структура и оформление диссертации и автореферата соответствует требованиям ГОСТ Р 7.0.11-2011. Научные положения, выносимые на защиту, полностью отражают научную новизну и практическую значимость.

Текст автореферата написан технически грамотным языком и дает полное представление о диссертационной работе, имеет пояснения, рисунки и графики, включает четкие и лаконичные формулировки основных полученных результатов; по каждой главе и исследованию в целом имеются

научно обоснованные выводы. Автореферат полностью отражает содержание диссертации и дает полное представление о научной новизне, практической значимости, актуальности исследования, личному вкладу, достоверности и значимости научных результатов.

Считаю, что диссертационная работа «Структура и свойства пористых оксидных пленок, модифицированных углеродом» полностью соответствует всем требованиям пунктов 9 – 14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением правительства РФ № 842 от 24 сентября 2013 г., а ее автор Сахаров Юрий Владимирович заслуживает присуждения ученой степени доктора технических наук по специальности 01.04.04 – физическая электроника.

Официальный оппонент:

Домашевская Эвелина Павловна,
доктор физико-математических
наук, профессор, заведующий
кафедрой физики твердого тела
и наноструктур Федерального
государственного бюджетного
образовательного учреждения
высшего образования
«Воронежский государственный
университет» ФГБОУ ВО «ВГУ»

Э.П. Домашевская

394018, Россия, г. Воронеж,
Университетская площадь, 1.
Тел./Факс: +7 4732 208363;
E-mail: ftt@phys.vsu.ru

Я, Домашевская Эвелина Павловна, даю согласие на включение своих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета, и их дальнейшую обработку.

Э.П.

Домашевская

Подпись Э.П. Домашевской удостоверяю Ученый секретарь ФГБОУ
ВО Воронежский государственный университет



МП

К.Н. Васильева