

офіційного опонента на дисертаційну роботу ХРИПКА СЕРГІЯ ЛЕОНІДОВИЧА «МОДИФІКУВАННЯ СТРУКТУР СИСТЕМИ КРЕМНІЙ – ПОРИСТИЙ КРЕМНІЙ – НАНОРОЗМІРНІ ПЛІВКИ ОКСИДІВ (SiO_2 , SnO_2 , ZnO) ДЛЯ ПРИСТРОЇВ ЕЛЕКТРОННОЇ ТЕХНІКИ», поданої на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 05.27.06 – Технологія, обладнання та виробництво електронної техніки

Детальний аналіз дисертації Хрипка С.Л. дозволяє сформулювати наступні узагальнені висновки щодо актуальності, ступеня обґрунтованості основних наукових положень, висновків, рекомендацій, достовірності, наукової новизни, практичного значення, а також загальної оцінки роботи.

Актуальність теми дисертаційного дослідження

Одним із найперспективніших напрямів сучасної твердотільної електроніки є наноелектроніка, яка базується на специфічних електрофізичних ефектах, характерних для низькорозмірних приладових структур. Зниження симетрії чи змінення морфології таких структур приводить до зміни оптичних та електрофізичних властивостей, а також появи нових ефектів які не властиві об'ємним напівпровідникам.

Оскільки на разі основним напівпровідниковим матеріалом мікроелектроніки є кремній, дослідження його наноструктурованого стану визначається як один із найактуальніших напрямків сучасної фізики, матеріалознавства та технології електронного приладобудування. Одним із найпоширеніших різновидів наноструктурованого кремнію є пористий кремній (ПК), на якому ще в 90-х роках минулого століття була відкрита інтенсивна фотолюмінесценція у видимому діапазоні світла.

Серед перспективних напрямів також слід виділити проблему створення гетероструктур із використанням нанорозмірних плівок оксидів. Найцікавішими, як провідні матеріали, є плівки оксидів InO_x , ZnO , SnO_2 , ITO, Ta_2O_5 тощо.

До цього часу актуальною залишається проблема підвищення чутливості фотоелектричних перетворювачів шляхом застосування ефективних технологій виготовлення наноструктурованого кремнію. Це потребує проведення фундаментальних і прикладних досліджень з метою вивчення та вдосконалення механізмів створення наноструктурованого кремнію та формування широкозонних тонких провідних оксидів як антивідбивного покриття для сонячних елементів.

Все вищесказане зумовлює наукову та прикладну актуальність проблеми, вирішуваної в цій дисертаційній роботі – розробку та впровадження

нових технологічних підходів до виготовлення приладових структур на основі пористого Si та нанорозмірних композицій і тонких провідних оксидів.

Актуальність теми також підтверджується виконаним комплексом науково-дослідних робіт (№№ ДР 0110U002021, 0110U003956, 0115U002261).

Основні наукові положення, висновки і рекомендації, що сформульовані у дисертації, ступінь їх обґрунтованості і достовірності

Наукові положення, висновки і рекомендації, які сформульовані в дисертаційній роботі Хрипка С.Л достатньо обґрунтовані:

– застосуванням комплексу сучасних методів досліджень, які включають спектроскопію комбінаційного розсіювання світла, фотолюмінесценцію, оптичну мікроскопію, атомну силову мікроскопію, растрову електронну мікроскопію, оптичне поглинання та електровідбивання, рентгеноструктурний аналіз; та ін.; математичне та комп'ютерне моделювання, статистичну обробку результатів вимірювань, тощо.

Достовірність одержаних результатів не викликає сумніву.

Наведені в дисертаційній роботі теоретичні обґрунтування та експериментальні дослідження виконані коректно на високому науковому рівні.

Висновки, які сформульовані в дисертаційній роботі, містять нові наукові положення, що випливають з результатів, отриманих автором.

Наукова новизна дисертаційної роботи

У результаті комплексних досліджень фізичних властивостей наноструктур вперше отримано такі наукові результати:

1. Методами іонної імплантації кремнію в оксидну плівку кремнію; легуванням фтором, сурмою та алюмінієм оксидних плівок SnO_2 та ZnO ; анодуванням кремнію створено нові високоефективні елементи електронної техніки, а саме, - світловипромінювальні елементи для LED, транзисторні структури та сонячні елементи.
2. Встановлено основні закономірності початкового періоду електрохімічної обробки високолегованого p^+ -Si в електроліті з різною концентрацією фтористоводневої кислоти, а саме: виявлено, що залежність швидкості росту товщини наноструктурованого кремнію має лінійний характер лише на початкових стадіях процесу, поки концентрація кислоти не досягне межі 18%; далі в інтервалі 18–21% спостерігається зменшення швидкості формування плівки аморфного кремнію.
3. На основі результатів досліджень методом КРС розвинено феноменологічні уявлення про морфологічні особливості побудови пористих композицій. Аналіз квантово-розмірних ефектів та випромінювальних процесів у пористому кремнії свідчить, що його морфологію доцільно розглядати як

сукупність нанокристалів, формування якої визначається ступенем легування матричного матеріалу, концентрацією кислоти в електроліті та температурою росту.

4. Уточнено наукові дані щодо залежності люмінесцентних властивостей структури $\text{SiO}_2:\text{Si}$, яка містить у шарі SiO_2 надлишковий кремній, від концентрації введеного іонною імплантацією $^{28}\text{Si}^+$ в інтервалі доз від 10^{15} до 10^{18} см^{-2} при температурах відпалу 1100°C й 1150°C . Немонотонна зміна інтенсивності квантово-розмірної фотолюмінесценції при $700\text{--}900 \text{ нм}$ від концентрації кремнію в твердому розчині $\text{SiO}_2:\text{Si}$ пов'язана зі зростанням кількості нанокристалів кремнію та їхньою коалесценцією при великих дозах.

5. Вперше проведено модифікування нанорозмірних плівок оксидів SiO_2 , SnO_2 , ZnO шляхом інкорпорування в їхню структуру провідних та ізоляційних плівок і контрольованого легування елементами III–V групи Періодичної Таблиці елементів під час вирощування з газової фази методом спреї-піролізу та іонного легування підкладки.

6. Вперше встановлено залежність інтенсивності фотолюмінесценції від дози імплантації $^{28}\text{Si}^+$ та температури відпалу на основі розробленої математичної моделі, яка враховує сучасні уявлення про гомогенний розпад перенасиченого твердого розчину, а також ефект коалесценції нанокристалів і залежність ймовірності міжзонної випромінювальної рекомбінації у квантових точках кремнію від їхнього розміру.

7. Вперше розроблено та технологічно забезпечено створення нових типів приладових структур, а саме, сонячних елементів кремній–пористий кремній–нанорозмірна плівка оксиду (SnO_2 , ZnO), легованих металами (F, Sb, Al).

8. Розроблено нові види елементів мікроелектроніки, а саме: транзисторні структури кремній–пористий кремній–нанорозмірна плівка SiO_2 , модифіковані хімічним травленням кремнію в травнику на основі розчину фтористоводневої та соляної кислот з додаванням органічних сполук, що забезпечує зміну форми пор та процесу травлення.

Практичне значення одержаних результатів

Практичне значення роботи полягає в наступному:

- розроблено принципи побудови та технології виготовлення приладових структур на основі модифікованого пористого кремнію, які мають задовільні якісні та експлуатаційні характеристики при подальшому їх використанні в нано- та оптоелектронних пристроях;
- визначено технологічні режими отримання плівок тонких провідних оксидів SnO_2 , $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ та $\text{SnO}_2:\text{F}$, які забезпечують їхню високу прозорість та електропровідність;

- розроблено та виготовлено устаткування для проведення процесу спреї-піролізу, яке в умовах серійного виробництва дає змогу покращити однорідність і відтворюваність параметрів тонких плівок;
- розроблено технологічний маршрут виготовлення сонячних елементів, який включає процеси осадження плівки тонкого провідного оксиду SnO₂, легованої фтором, на фронтальну поверхню та формування наноструктурованого кремнію на тильному боці кремнієвої пластини.

Практичні рекомендації дисертації впроваджені у виробництво (ТОВ «Елемент-Перетворювач»; ПП «Науко-виробнича комерційна фірма «ЕКОТЕХ»; ДП ВАТ «Концерн-Електрон» науково-виробничого підприємства «Карат») і в навчальний процес (Класичний приватний університет, м. Запоріжжя; Бердянський державний педагогічний університет, м. Бердянськ), що підтверджено відповідними актами.

Новизна практичних розробок захищена низкою патентів України.

Повнота викладення наукових положень, висновків та рекомендацій в опублікованих працях

Зміст дисертації викладений у 57 друкованих працях, зокрема 25 у спеціалізованих наукових фахових виданнях, 8 – у журналах, які включені до міжнародних наукометричних баз, у трьох монографіях, 4 патентах та 20 матеріалах конференцій.

Обсяг друкованих робіт та їх кількість відповідають вимогам МОН України щодо публікації основного змісту дисертації на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук. Зміст автореферату є ідентичним до змісту дисертації і достатньо повно відображає основні положення дослідження.

Аналіз змісту дисертації

Дисертація складається зі Вступу, оглядового розділу та шести розділів оригінальних досліджень, Висновків, Списку використаних джерел. Повний обсяг дисертації – 303 сторінки, з них основний текст займає 271 сторінку, список використаної літератури (339 найменувань) – 32 сторінки. Робота включає 124 рисунки та 25 таблиць.

У вступі автором обґрунтовано актуальність теми, сформульовано мету та завдання дослідження, розкрито зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами, наукову новизну та практичне значення одержаних результатів, визначено особистий внесок здобувача, подано відомості щодо апробації наукових результатів і публікацій та структури дисертаційної роботи.

У першому розділі проведено огляд технологічних напрямів одержання низькорозмірних приладових структур та аналізу їхніх електрофізичних та оптичних властивостей. Зокрема, розглянуто властивості низькорозмірних приладових структур з пористим кремнієм, сформованих на кремнієвих підкладках методом анодного травлення. Розглянуто властивості низькорозмірних приладових структур з кремнієвими нанокристаллами в діелектричних матрицях, одержаних методом іонної імплантації.

В другому розділі розглянуто методичне забезпечення одержання, дослідження та математичного моделювання приладових структур. Зокрема, описано технологію одержання пористого кремнію та формування кремнієвих нанокристалів у системі SiO_2/Si та тонких провідних оксидів для низькорозмірних структур. Наведено методики дослідження параметрів пористого кремнію, морфології поверхні плівок і структур та їхніх оптичних і електричних властивостей. Описано методику розрахунку розмірів нанокристалів за результатами вимірювання ширини дифракційних кривих.

В третьому розділі узагальнено результати дослідження технологічних принципів одержання пористого кремнію для низькорозмірних структур та модифікування його властивостей.

Показано, що зростання швидкості процесу осадження пов'язане зі збільшенням густини анодного струму та вмісту розчиненого кремнію та з відповідним збільшенням концентрації в розчині іонів, носіїв заряду. Процес формування пористого кремнію визначається переважно двома чинниками: постачанням іонів F^- в реакційну зону з утворенням біфториду кремнію та наявністю позитивних носіїв заряду в поверхневому шарі кремнію.

Для ефективного контролю температури електроліту, неперервного відновлення його концентрації поблизу поверхні кремнієвого з'єднання та контролю за топологічними особливостями рельєфу поверхні пористого кремнію автором було розроблено та виготовлено спеціальний пристрій.

Було проведено моделювання росту пористого кремнію. Для реалізації програми було використано алгоритм формування кластерів, що відбувається за сумою детермінованого та стохастичного компонентів. Розроблено модель та комп'ютерну програму кластерного росту пористих структур кремнію. У розділі наведено результати досліджень оптичних характеристик низькорозмірних структур з пористим кремнієм.

Узагальнено результати дослідження оптичних властивостей з аналізу спектрів комбінаційного розсіювання світла в пористому кремнії на пластинах p -типу. Для пояснення впливу квантово-розмірних ефектів на форму ліній КРС для кристалів сферичної та стовбчастої структури були проведені розрахунки згідно з напівемпіричною моделлю просторового обмеження фононів.

Вперше з'ясовано вплив пористості пористого кремнію на ступінь упорядкованості в нанокристалітах кремнію. За допомогою порівняння спектрів комбінаційного розсіювання світла і спектрів фотолюмінесценції вивчено природу деполяризації спектра люмінесценції. За ступінь упорядкованості відповідає фактор деполяризації, який визначається як співвідношення інтенсивності при схрещених поляризаціях збуджувального та розсіяного світла до інтенсивності при паралельних поляризаціях. Розмір кристалів ПК, оцінений з аналізу положення максимумів та півширини фонного спектра для зразків з пористістю 40, 60, 80% становив, відповідно, 8 нм, 4 нм та 2 нм.

В четвертому розділі узагальнено результати досліджень властивостей низькорозмірних плівкових оксидів SiO_2 , модифікованих імплантованим кремнієм.

Запропоновано та розроблено модель, яка описує зв'язок між інтенсивністю фотолюмінесценції та дозою імплантації $^{28}\text{Si}^+$ і температурою відпалу на підставі уявлень про гомогенний розпад перенасиченого твердого розчину з урахуванням коалесценції нанокристалів і залежності ймовірності міжзонної випромінювальної рекомбінації у квантових точках кремнію від їхнього розміру; отримано задовільний збіг розрахункових та експериментальних залежностей.

Вперше для пояснення закономірностей зміни фотолюмінесцентних властивостей системи $\text{SiO}_2\text{:Si}$, яка містить у шарі SiO_2 надлишковий кремній, введений за допомогою іонної імплантації $^{28}\text{Si}^+$ та відпалу, детально розглянуто вплив параметрів імплантації на фотолюмінесцентні властивості нанокристалів. Детально досліджено вплив імплантації кремнію на електролюмінесценцію нанокристалів кремнію в системі $\text{SiO}_2\text{:Si}$, у спектрах якої встановлено наявність трьох смуг випромінювання: 280 нм (4,4 eV); 460 нм (2,70 eV); 660 нм (1,87 eV) з різною інтенсивністю.

З аналізу спектрів фотолюмінесценції було визначено залежність дози імплантації від середнього розміру нанокристалів кремнію, який становить 2-3 нм для доз $5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ – $1,5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ та приблизно 4 нм для доз $2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ – $3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$. Такий характер спектрів пояснюється збільшенням кількості нанокристалів кремнію при початкових дозах опромінювання та їхньою коалесценцією зі збільшенням дози. Зменшення інтенсивності люмінесценції пояснюється зростанням розміру нанокристалів кремнію і пов'язаним з ним зменшенням сили осцилятора випромінювальних переходів.

У п'ятому розділі узагальнено результати досліджень властивостей низькорозмірних плівкових оксидів (SnO_2 та ZnO), модифікованих легуванням F, Sb та Al.

На підставі дослідження морфології, особливостей структури та оцінювання розмірів нанокристалів SnO_2 з'ясовано механізм зародкоутворення та встановлено залежності їхніх властивостей від умов отримання. Отримання тонких плівок SnO_2 здійснювалось методом пульверизації.

Вперше отримано залежності рухливості носіїв заряду від концентрації сурми при різних температурах осадження та товщинах плівки $\text{SnO}_2:\text{Sb}$. З'ясовано, що незалежно від температури рухливість монотонно зменшується, а концентрація носіїв збільшується зі зростанням кількості легуючого компонента.

Показано, що максимальної величини (73%) пропускання на довжині хвилі 825 нм набуває при мінімальних значеннях температури осадження. Високі температури осадження в діапазонах досліджених концентрацій сурми зменшують пропускання плівок, але збільшують рухливість носіїв та поверхневий опір.

Вперше визначено величину оптичної ширини забороненої зони плівок ZnO:Al , отриманих методом пульверизації. Встановлено, що збільшення температури від 400 до 600 °C та концентрації алюмінію від 1,5% до 4,5% під час легування плівок оксиду цинку призводить до зростання оптичної ширини забороненої зони від 2,5 до 3,5 eV.

У шостому розділі наведено результати дослідження показників якості та технологічності модифікованих низькорозмірних приладових структур. Проведено дослідження електролюмінесцентних властивостей світловипромінювальних структур, модифікованих пористим кремнієм. Встановлено, що для зразків з ПК завтовшки 35 мкм вольт-амперна характеристика має на ділянці невеликих значень струмів (10^{-7} А – $7 \cdot 10^{-6}$ А) майже симетричний вигляд. Головна частка струму інжектуються крізь перехід $n^+ - \text{ПК}$, незважаючи на наявність значної площі контакту метал-ПК. Форма вольт-амперних характеристик не залежить від товщини ПК. Величина струму збільшувалася в експериментальних зразках з меншою товщиною ПК, тому спектри люмінесценції вимірювались на зразках з ПК завтовшки 2–4,5 мкм.

Загальні висновки по дисертації відповідають її змісту, конкретно і стисло висвітлюють основні наукові результати.

Дискусійні положення та зауваження щодо дисертаційної роботи

По дисертаційній роботі слід зробити наступні зауваження:

1. Щодо технологічної частини роботи, то, на наш погляд, при детальному розгляді загальновідомих методик та технологічних процесів автору слід було б у другому розділі більшу увагу приділити оригінальним пропозиціям у напрямку розвитку технологій та методів вимірювань і уникнути детальних

повторів описів однакової по суті технології виготовлення зразків у наступних розділах; не досить обгрунтовано вибір різних діаметрів пластин і концентрації у них легуючих домішок та не визначено їхній вплив на параметри плівок; не цілком коректним є твердження, що високотемпературний відпал призводить до пасивації поверхні тощо.

2. Незрозумілим є використання спектральної залежності фото- e.p.c. для визначення ширини забороненої пористого кремнію. На спектральну залежність впливає довжина дифузії носіїв заряду. Автор не приводить схему вимірювань, а також графіки спектральної залежності фото e.p.c. для різних зразків.

3. Щодо розділів, в яких описуються створені автором математичні моделі, зазначимо, що термодинамічний процес росту-розпаду кластерів визначається величиною критичного радіусу, яка залежить від пересичення, концентрації і типу точкових дефектів, механічних напружень та поверхневої енергії, але автор не використовує ці поняття; при моделюванні впливу різних чинників на параметри сонячних фото перетворювачів автор використовує створену ним програму, але у чому полягає оригінальність такого підходу незрозуміло, оскільки є відомі програми у вільному доступі; при моделюванні процесу формування пористого кремнію слід було б детальніше зупинитися на початкових умовах задачі, щоб порівняти з експериментом.

4. При вимірюванні спектрів КР важливою є не потужність світла, а густина потужності. В зв'язку з цим зсув ліній може бути пов'язаний з нагрівом зразка, або механічними напруженнями. Визначення розміру нанокристалів з спектрів КР є неоднозначним і потребує підтвердження методами електронної мікроскопії з атомною роздільною здатністю і прецизійною рентгенівською дифракцією. Крім збільшення ширини лінії розмір кластера впливає на асиметрію лінії. Незрозуміло, чому лінії на рис.3.29 майже симетричні.

5. Дослідження поверхні за допомогою АСМ в розділі 4 можуть дати інформацію про структуру поверхні. На основі яких дослідів автор стверджує, що кластери зростають в виді плоских протяжних пластинок і мають кристалографічну орієнтацію.

6. В розділі 5 автор не виділяє, що він зробив вперше і до якого позитивного результату це привело. Чому автор не використав розроблену технологію для виготовлення сонячних елементів?

7. Викладення технологічного маршруту виготовлення транзисторних структур є досить заплутаним. Чому закриваються фоторезистом тільки n^+ ділянки? Тоді пористий кремній буде формуватися і в базовій області.

8. Є низка неточностей і недбалостей при викладенні результатів дисертації:

- підписи на деяких рисунках надані різними мовами (інтенсивність, Raman здвиг);

- на рис.3.7 при зображенні структури поверхні в одному місці написано, що це для концентрації HF 11,5%, а в іншому - для 17%;

- на рис.3.24 і 3.25 немає позначень на осях і незрозуміло, від чого залежності, неточність в опису результатів рис. 3.26, на рис 4.2 не видно: де кластери, а де нанокристали, підписи на рис.3.28, 5.2, 5.14, 5.17 відсутні, або не відповідають змісту;

- у розділі 4 автор отримав значення часу випромінювальної рекомбінації 10^5-10^6 с⁻¹. Звідки отримано такі значення?

- у розділі 6.2.1 відсутні позначення величин. Незрозуміло, що оригінального вніс автор в розрахунки транзисторної структури; якщо розроблено оригінальну програму, то це слід було б відмітити в дисертації;

- не наведено похибок вимірювань фотоелектричних параметрів; значення ефективності SE в ряді випадків не відповідають іншим наведеним параметрам (наприклад, ефективність SE визначена із ВАХ рис.6.15 складає 16,7%, а не 17,4%)

Загальна оцінка дисертаційної роботи

Дисертація ХРИПКА С.Л. є структурованою, цілісною, завершеною науково-дослідною роботою, а отримані в ній результати вирішують задачі розробки керованої технології отримання кремнієвих приладових структур з наперед заданими властивостями, які містять шари нанорозмірних плівок оксидів (SiO₂, SnO₂, ZnO) та шари пористого кремнію, що забезпечують підвищення ефективності та функціональності пристроїв електронної техніки.

Оформлення дисертації і автореферату відповідає діючим нормативним документам.

Представлена дисертаційна робота відповідає вимогам МОН України щодо докторських дисертацій, а її автор, ХРИПКО Сергій Леонідович, заслуговує присудження йому наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 05.27.06 – Технологія, обладнання та виробництво електронної техніки.

Офіційний опонент

зав. відділом Інституту фізики напівпровідників

ім. В.Є. Лашкарьова НАН України

доктор фіз.-мат. наук, проф.

 Б.М. Романюк


Підпис Романюка Б.М. засвідчую

Вчений секретар Інституту фізики напівпровідників

ім. В.Є. Лашкарьова НАН України

доктор хім. наук



 В.М. Томашик