

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертацию Тарасова Ивана Анатольевича
«Развитие методики эллипсометрического контроля параметров наноструктур Fe/Si в процессе роста», представленной на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук (специальность 01.04.01 – приборы и методы экспериментальной физики)

Наличие технологии создания материалов и структур с заданными свойствами является неременным условием успеха в современном высокотехнологическом обществе. Для достижения прогресса в данной области исследователям и разработчикам необходимы инструментальные решения и методы, которые позволяли бы осуществлять строгий контроль характеристик создаваемых систем. Принципиальным шагом в этом направлении является развитие подходов, которые бы обеспечивали получение информации в режиме *in situ*, т.е. непосредственно в процессе формирования структур и материалов. Так, в последнее время стало ясно, что создание новых и совершенствование существующих электронных устройств требует не только развития способов синтеза, но, в первую очередь, методов контроля качества материалов в режиме *in situ*, поскольку использование методик *ex situ* часто приводит к получению данных, которые не соответствуют пленочным структурам, полученным без остановки их роста.

Одним из наиболее многообещающих материалов, способных найти применение в спинтронике – области электроники, где носителем информации является не электрический ток, а спин электрона, является система на основе тонких слоистых структур «железо – кремний». Использование тонких плёнок железа или силицида железа Fe₃Si в качестве магнитного материала в гибридных наноструктурах, позволяет обеспечить высокую степень спиновой поляризации при инжекции электронов в объём полупроводника, например, кремний или арсенид галлия. Технологический процесс синтеза, как правило, выполняется в условиях сверхвысокого вакуума и требует эффективных средств и способов контроля свойств синтезируемых наноматериалов.

Таким образом, диссертационная работа Тарасова И.А., посвященная созданию и реализации экспресс методики контроля толщины и оптических постоянных слоистых структур на основе Fe/Si в процессе их роста, несомненно, является актуальной, как с точки зрения возможных технических приложений, так и фундаментальных задач изучения свойств указанных наноструктурированных материалов.

Соискатель достаточно четко понимает сформулированную задачу и трудности, возникающие при ее решении. Достоинством и одновременно недостатком метода эллипсометрии является его чувствительность ко многим процессам, происходящим в образце. Трудность в интерпретации данных эллипсометрии связана с тем, что профили зависимости оптических постоянных отражают совокупность многих свойств пленок (морфологии, структуры, химического состава), которые изменяются в процессе их роста. Причем разделить эти свойства часто не представляется возможным из-за их

неаддитивности: окончание одного процесса может быть не связано с началом другого процесса, который, кроме всего прочего, может локализоваться в другом месте растущей пленки или быть связан с ее структурным или морфологическим несовершенством. Таким образом, при использовании метода в режиме *in situ* исследователи сталкиваются с изменением эллипсометрических параметров растущей пленки, что принципиально усложняет решение обратной задачи эллипсометрии.

Диссертация имеет методический характер. Однако для решения ряда методических задач было необходимо решить сугубо фундаментальные научные проблемы. К основным достижениям диссертационной работы можно отнести создание новой эллипсометрической экспресс-методики, позволяющей проводить анализ зависимостей толщины и оптических постоянных наноструктур непосредственно в процессе их формирования. На основе данных *in situ* одноволновой эллипсометрии Тарасовым И.А. проведена численная и экспериментальная апробация разработанной методики, получена новая информация об изменении оптических свойств наноструктур на основе систем Fe/Si в процессе их синтеза, даны необходимые оценки поведения соответствующих оптических параметров. Полученные результаты проанализированы в сравнении с данными, полученными другими методами. Так в работе достаточно подробно обсуждается вопрос о соответствии данных эллипсометрии, просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМ ВР) и рентгеноспектрального флуоресцентного анализа (РСФА). В частности, убедительно сформулированы причины различия результатов, полученных с применением разработанной методики, и данных ПЭМ ВР. Действительно, микроскопия – локальный метод, который часто не позволяет достоверно судить о характеристиках всей Fe/Si пленки, например, из-за неравномерного образования силицидов на границе раздела.

Диссертация построена достаточно традиционным образом и состоит из введения, 5 глав и заключения, в котором сформулированы результаты и выводы всей работы. Также в конце каждой главы сформулированы промежуточные выводы по результатам соответствующих разделов.

Диссертационная работа написана логично и легко читается. **Первая глава** диссертации является обзорной, в ней рассмотрены теоретические основы метода эллипсометрии, а также результаты исследований процесса формирования наноструктур Fe/Si различными исследовательскими группами. Подробно рассмотрены существующие эллипсометрические методики решения обратной задачи эллипсометрии для случая реального масштаба времени. Обзор является достаточно полным и дает адекватное введение в данную область.

Вторая глава посвящена описанию экспресс-методики определения толщины d , показателей преломления n и поглощения k в процессе роста структур на основе системы Fe/Si. Изложены принципы, на которых основана работа предлагаемого вычислительного алгоритма. Для проверки эффективности алгоритма проведены численные эксперименты. Результаты численных экспериментов показывают, что предложенный метод приемлем для достоверного определения толщины в процессе роста наноструктур и качественного анализа эволюции их оптических параметров.

В третьей главе приводятся результаты, полученные при экспериментальной апробации экспресс-методики для определения оптических постоянных и толщины. Апробация была выполнена с использованием серии тонкоплёночных структур Fe на подложках монокристаллического кремния $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ с различной толщиной естественного окисла диоксида кремния и железа. Показано, что предлагаемая экспресс-методика имеет низкую погрешность при определении толщины тонких пленок $\text{Fe}/\text{SiO}_2/\text{Si}$. Важным научным результатом является тот факт, что экспресс-методика позволяет определять момент образования сплошного слоя синтезируемой пленки.

В четвертой главе приведен анализ результатов вычисления толщины и профилей оптических постоянных многослойной плёнки $(\text{Fe}/\text{Si})_3/\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$, полученных с помощью разработанной экспресс-методики. Достоверность результатов вычисления толщины слоёв данной структуры обусловлена их сравнением с данными, полученными методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения и рентгеноспектрального флуоресцентного анализа.

В пятой главе представлены результаты исследований процессов синтеза поликристаллических $\text{Fe}_3\text{Si}/\text{SiO}_2/\text{Si}(111)$, $\beta\text{-FeSi}_2/\text{Si}(100)$ и эпитаксиальной $\text{Fe}_3\text{Si}/\text{Si}(111)$ пленок. С помощью предлагаемой экспресс-методики определены оптические и структурные свойства пленок. В частности обнаружено, что образование сплошного слоя при росте поликристаллической пленки происходит неравномерно по зондируемой площади в отличие от его образования при росте эпитаксиально ориентированного слоя Fe_3Si . Важным результатом является также полученная автором работы дисперсия оптических постоянных ферромагнитного силицида железа (Fe_3Si), который является перспективным материалом для спинтроники.

При прочтении диссертации возник ряд вопросов, которые носят уточняющий характер и которые можно отнести скорее к пожеланиям на будущее.

1. Одним из центральных вопросов общего характера, который возник при прочтении диссертации, является вопрос о возможностях предлагаемого в работе метода для изучения начальных стадий формирования сплошной пленки, а также для изучения фаз, формирующихся на границе разделов различных слоев. Хорошо известно, что проблема исследования и характеристики структур в режиме *in situ* на стадиях, которые предшествуют формированию сплошной пленки, носит принципиальный характер при создании различных наноструктурированных материалов, например, нанесенных моно- и биметаллических гетерогенных катализаторов с заданной морфологией, структурными и размерными характеристиками активной фазы. В данном контексте важно понять, какую потенциальную информацию о свойствах таких систем может дать предлагаемая методика эллипсометрического экспресс анализа.
2. При описании второго алгоритма (стр.55 диссертации) для расчета толщины и комплексного показателя преломления пленки, в котором используется оптическая модель однородной растущей пленки, автор резонно не рекомендует его использование на самых ранних этапах роста структуры, когда значения оптических постоянных могут сильно отличаться от соответствующих постоянных

объемного материала. Какова толщина пленки, для которой данный подход не применим? В данном случае было бы уместно привести качественные оценки таких ограничений и сопоставить их с имеющимися литературными данными и/или данными о процессе формирования сплошных пленок, полученных какими-либо независимыми методами.

3. В таблице 3.1 (стр. 67 диссертации) приведено сравнение расчетных толщин различных образцов с данными рентгеноспектрального флуоресцентного анализа и просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения. Толщина пленки для различных образцов приведена с существенно различной точностью (см., например, образец 1 и 3). С чем это связано?
4. Обращает на себя внимание аномально высокие значения n и k для синтезированных пленок, описанных на страницах 79 и 80. Автор не предлагает своей интерпретации данного эффекта, отвергая, по сути дела, две возможные причины: образование металлических силицидов и поверхностный плазмонный резонанс.
5. Почему для малых значений градиента оптических постоянных ошибка вычислений существенно превышает минимальное значение (при $G_{ave}=9.33$) (рис.2.6 диссертации)?
6. Работа практически не содержит опечаток. Среди небольшого количества подобных ошибок можно отметить фразу на стр. 26 «Общий подход к поиску решений уравнения (1.13) может быть осуществлен линейного регрессионного анализа...», в которой, вероятно, пропущено слово «путем».

Достаточно часто особенности на полученных профилях зависимостей показателей преломления и поглощения от толщины автор связывает с влиянием неровностей поверхности и/или формированием островковых образований (стр.83). В качестве дополнительного пожелания хотелось бы отметить, что исследование образцов с известным качеством поверхности в сопоставлении с данными других методов позволило бы создать уникальный метод для изучения влияния этих параметров на оптические постоянные растущих пленок.

Приведенные замечания ни в коей мере не снижают значимости полученных И.А. Тарасовым результатов диссертационной работы, а скорее являются рекомендациями, которые можно использовать в будущем. Научные положения и результаты диссертации обоснованы и хорошо аргументированы. Проведенные исследования характеризуются внутренним единством и логической завершенностью. Достоверность полученных результатов по определению оптических постоянных и толщин полученных слоев системы Fe/Si определяется их квалифицированным сравнением с результатами, полученными методами просвечивающей электронной микроскопии, рентгеноспектрального флуоресцентного анализа, многоугловой *ex-situ* спектральной эллипсометрии, а также с имеющимися литературными данными об оптических свойствах структур системы Fe/Si.

Тема диссертации соответствует паспорту специальности 01.04.01 – приборы и методы экспериментальной физики. Содержание изложено доступным языком. Все основные результаты и выносимые на защиту положения диссертации опубликованы в

авторитетных российских журналах и в сборниках трудов российских конференций, неоднократно докладывались на российских и международных научных конференциях. Автореферат правильно и в полном объеме передает содержание диссертации.

Таким образом, диссертационная работа «Развитие методики эллипсометрического контроля параметров наноструктур Fe/Si в процессе роста», представленной на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.01 – приборы и методы экспериментальной физики, содержит достоверные результаты и полностью удовлетворяет требованиям п.7 «Положения о порядке утверждения ученых степеней» ВАК Министерства образования и науки Российской Федерации, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор И.А. Тарасов, безусловно, заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.01 – приборы и методы экспериментальной физики.

Зам. директора по научной работе
Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
Доктор химических наук

О. Н. Мартьянов

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук
630090, г. Новосибирск, пр. ак. Лаврентьева, 5
Тел. (383) 330 96 87, e-mail oleg@catalysis.ru

Подпись О.Н. Мартьянова заверяю

Зам. начальника отдела кадров
22.09.2014



О.Г. Колотовкина

СПИСОК
опубликованных научных и учебно-методических работ
Мартьянов Олег Николаевич
за последние 5 лет

№ п/п	Наименование работы, её вид	Вид работы	Выходные данные	Соавторы
1.	Increase in the Diamagnetic Response from Low-Density Bi _{1.8} Pb _{0.3} Sr _{1.9} Ca ₂ Cu ₃ O _x High-Temperature Superconductors and Bi _{1.8} Pb _{0.3} Sr _{1.9} Ca ₂ Cu ₃ O _x + Ag Composites	статья	Technical physics. – 2009. – Vol. 54. – P. 1130-1134.	Petrov M.I., Balaev D.A., Belozerova I.L., Popkov S.I., Dubrovskii A.A., Shaykhutdinov K.A.
2.	Состояние железа в наночастицах, полученных методом пропитки силикагеля и оксида алюминия раствором FeSO ₄	статья	Физика твердого тела. – 2010. – Т. 52. – С. 771-781.	Бухтиярова Г.А., Якушкин С.С., Шуваева М.А., Баюков О.А.
3.	Немонотонное поведение магнитосопротивления, гистерезис R (H) и низкотемпературная теплоемкость в магнитном поле сверхпроводника BaPb _{0.75} Bi _{0.25} O ₃ . Возможное проявление фазового расслоения	статья	ЖЭТФ. – 2010. – Т. 137. – Вып. 4. – С. 664-674.	Балаев Д.А., Дубровский А.А., Попков С.И., Шайхутдинов К.А., Петров М.И.
4.	Features of EPR Application to Systems Containing Paramagnetic Centers and Ferromagnetic Nanoparticles	статья	Applied Magnetic Resonance. – 2010. – Vol. 38. – P. 495-500.	Yakushkin S.S., Trukhan S.N., Yudanov V.F., Bukhtiyarova G.A.
5.	Electron spin resonance of VO(2+) radical-ion in sub- and supercritical water	статья	J. of Supercritical Fluids. – 2011. – Vol. 57. – P. 247-250.	Trukhan S. N., Yudanov V. F.
6.	Facile synthesis of nanosized ε-Fe ₂ O ₃ particles on the silica support	статья	J. of Nanoparticle Research. – 2011. – Vol. 13. – P. 5527-5534.	Bukhtiyarova G.A., Shuvaeva M.A., Bayukov O.A., Yakushkin S.S.
7.	Magnetic properties of few nanometers epsilon-Fe ₂ O ₃ nanoparticles supported on the silica	статья	J. Appl. Phys. – 2012. – Vol. 111. – P. 044312 – 044315.	Yakushkin S.S., Dubrovskiy A.A., Balaev D.A., Shaykhutdinov K.A., Bukhtiyarova G.A.

8.	Эффекты кластеризации ионов VO ₂ ⁺ в суб- и сверхкритической воде. Исследование методом ЭПР in-situ	статья	Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика. – 2013. – Т. 8. – Вып. 1. – С. 57 – 68.	Трухан С.Н., Юданов В.Ф.
9.	Hyperfine Interactions of Narrow-line Trityl Radical with Solvent Molecules	статья	Journal of Magnetic Resonance. – 2013. – Vol. 233. – P. 29 – 36.	Trukhan S.N., Yudanov V.F., Tormyshev V.M., Rogozhnikova O.Y., Trukhin D.V., (всего 9 чел.)
10.	Условия формирования магнитоупорядоченной фазы epsilon-Fe ₂ O ₃ . Исследование методом ФМР in-situ	статья	ЖСХ. – 2013. – Т. 54. – С. 838 – 844.	Якушкин С.С., Бухтиярова Г.А.
11.	Surface effects and magnetic ordering in few-nanometer-sized -Fe ₂ O ₃ particles	статья	J. of Applied Physics. – 2013. – Vol. 114. – P. 163911 – 163915.	Balaev D.A., Dubrovskiy A.A., Shaykhutdinov K.A., Bayukov O.A., Yakushkin S.S., Bukhtiyarova G.A.
12.	Size control in the formation of magnetite nanoparticles in the presence of citrate ions	статья	Materials Chemistry and Physics. – 2014. – Vol. 145. – P. 75 – 81.	Kirillov V.L., Balaev D.A., Semenov S.V., Shaikhutdinov K.A.
13.	Correlation between Asphaltene Stability in n-Heptane and Crude Oil Composition revealed with in situ Chemical Imaging	статья	Adsorption Science & Technology. – 2014. – Vol. 32 – P. 243 – 255.	Anton A. Gabrienko, Velu Subramani, Sergei G. Kazarian

Д.Х.Н.

Зам. директора по научной работе
ИК СО РАН, чл.-корр. РАН



О.Н. Мартьянов

В.И. Бухтияров