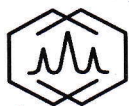


МИНОБРНАУКИ РОССИИ

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ



Ордена Трудового Красного Знамени
Институт нефтехимического
синтеза им. А.В. Топчиева
Российской академии наук
(ИНХС РАН)

119991, ГСП-1, Москва, Ленинский проспект, 29
Тел.: (495) 952-59-27, Факс: (495) 633-85-20
Эл. почта: tips@ips.ac.ru; <http://www.ips.ac.ru>

ОКПО 02699518; ОГРН: 1027739824991;
ИНН: 7725009733; КПП: 772501001

09.09.2021 № 12103-65-101-362g

На № 287.8-21-08/254 от 15.06.2021

Заместителю директора ИПФ
РАН по научной работе

д.ф.-м.н. Глявину М.Ю.
Нижний Новгород, 603950, ул.
Ульянова, 46, Бокс 120

Глубокоуважаемый Михаил Юрьевич!

Приложением высылаю утвержденный отзыв ведущей организации по диссертационной работе Богданова Сергея Александровича на тему: «Исследование плазмохимического синтеза алмазных пленок в газах с контролируемой добавкой примесей», представленной на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.08 – Физика плазмы.

Приложение: на 5 стр. в 2 экз.

Директор ИНХС РАН
чл.-корр. РАН



А.Л. Максимов

«УТВЕРЖДАЮ»

Директор ФГБУН Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук

Член-корреспондент РАН А.Л. Максимов

29 сентября 2021 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации о диссертации Богданова Сергея Александровича на тему: «Исследование плазмохимического синтеза алмазных пленок в газах с контролируемой добавкой примесей», представленной на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.08 – Физика плазмы

В настоящее время плазмохимия, родившаяся в 60-х годах прошлого века на стыке физики плазмы и газовых разрядов и химии, завоевала прочное место, как в научных исследованиях, так и в решении многочисленных прикладных задач. Одной из таких задач, которой уделяется большое внимание исследователями разных стран, является осаждение алмазных пленок в плазме. Процесс обычно проводится в среде водорода с добавками углеводородов. Получено много данных о механизмах процессов в такой плазме, позволяющих организовывать процессы осаждения поли- и монокристаллических пленок алмаза разной толщины на довольно больших площадях. И, тем не менее, многие задачи оказываются не решенными. Такие задачи ставят потребности новейших технологий. Одним из направлений использования полученных алмазных материалов является создание полупроводниковой элементной базы на их основе. Такой задачей является получение легированного алмаза. Другим направлением является исследование возможностей получения центров окраски в алмазах для создания схем квантовой обработки информации и квантовой коммуникации. Решение обеих задач связано с введением добавок в плазму. Однако, изменение состава среды изменяет свойства плазмы, что приводит к изменению процесса осаждения пленок и изменению их свойств. Система является самосогласованной. Одним из наиболее распространенных типов разряда, используемых при осаждении алмазных пленок, является СВЧ разряд при давлениях до сотен мм.рт.ст. Именно эти задачи для СВЧ разряда решаются в диссертационной работе Богданова С.А.

Тема диссертационной работы является актуальной.

Структура и содержание работы.

Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, списка литературы и списка работ автора. Общий объем диссертации составляет 150 страниц, включая 77 рисунков и 10 таблиц. Список литературы содержит 126 наименований.

Во Введении сформулированы общие положения диссертации, такие, как актуальность работы, научная новизна, практическая значимость, цели исследования, задачи исследования, апробация работы, опубликованные работы, положения, выносимые на защиту, вклад автора в выполненные исследования. Автор внес основной вклад в постановку задач, в подготовку и проведение экспериментов, обработку и интерпретацию результатов.

Первая глава содержит литературный обзор по тематике диссертации. Обсуждаются механизмы процессов в реакторе для получения алмазов, типичные характеристики СВЧ разряда в реакторах для роста алмазов, рассмотрено влияние малых

добавок азота на синтез алмазов, сведения о легированных бором монокристаллических слоев, а также применение легированных алмазных слоев в полупроводниковой электронике.

Глава принципиально важна, поскольку определяет актуальность задач диссертации и место исследований автора в общем контексте исследований в этой области.

Глава 2 содержит описание экспериментальных установок и использованных методов диагностики. Исследование велось в водород-метановой смеси в двух установках. Основной объем исследований проведен в СВЧ установке на основе цилиндрического резонатора, возбуждаемого на частоте 2.45 ГГц при давлении до 500 Торр и СВЧ мощности до 5 кВт. Разряд зажигался у поверхности подложки в объеме, изолированном от остальной камеры. Температура подложки измерялась пирометром, излучение разряда регистрировалось спектрометром (с помощью перемещаемого световода исследовалось пространственное распределение излучения). Для легирования пленок бором была разработана система, в которой водород подавался в камеру через раствор триметилбората в этаноле и содержал пары раствора. Система позволяла регулировать соотношение В/С и О/С в вводимой в разряд газовой смеси. Для легирования азотом в разряд вводилась малая добавка азота.

Другая установка использовалась для получения тонких (2-3 нм) пленок. В ней использовался цилиндрический резонатор, и обеспечивалась быстрая смена газовой смеси. Синтез проводился при давлении 40 Торр и содержании метана $<0,1\%$.

Температура газа определялась по излучению полос Свана.

Полученные пленки исследовались методами рамановской спектроскопии, фотолюминесценции, сканирующей электронной микроскопии, масс-спектрометрии вторичных ионов, метод температурной спектроскопии адмиттанса и др.

Третья глава содержит результаты исследования плазмы СВЧ разряда в водороде и водород-метановой смеси в условиях высокого удельного энергозатрата. Такие условия при осаждении алмазных пленок изучены недостаточно, но в них можно ожидать высокой скорости роста пленок. Автор справедливо полагает, что важным, если не определяющим параметром при прочих равных условиях является удельный энергозатрат в плазму. Знание этого параметра позволит обоснованно проводить сравнение эффективности процесса в разных разрядных устройствах. Задача определения удельного энергозатрата является не тривиальной. Рассмотрены проблемы в определении удельного энергозатрата в экспериментах. Описан разработанный автором экспериментальный способ определения объема плазмы, на основе исследования пространственного распределения излучения линии H_{α} атомарного водорода. Для этого использовались результаты измерения концентрации атомарного водорода, температуры газа и результаты двумерного моделирования. Нужно отметить, что при определении объема плазмы автор отказался от использования традиционных камер, дающих изображение в формате jpeg, которое может исказить реальное изображение. Использовалась цифровая зеркальная камера (Canon EOS 350D) с ручным заданием экспозиции и фокусировки и сохранением изображения в формате RAW с последующей не искажающей обработкой изображения. Для определения пространственного распределения линии водорода применялось фотографирование через фильтр. Концентрация атомов водорода определялась методом актинометрии (актинометр аргон). Была выбрана пара линий $Ar(2p9, 811.5 \text{ нм}, 13.08 \text{ эВ})$ и $H\gamma(n=5, 434.0 \text{ нм}, 13.06 \text{ эВ})$.

Проведено детальное исследование удельного энергозатрата в плазму вблизи поверхности подложки по излучению атомов и молекулярного водорода, аргона, C_2 и CH в водородной и водород-метановой плазме. В последнем случае изучалась зависимость интенсивностей излучения от концентрации метана в смеси.

Среди важных результатов этой главы нужно отметить исследование условий контракции СВЧ разряда.

В **четвертой главе** рассмотрено осаждение алмазных пленок, легированных бором. Задача – получение сильнолегированных толстых слоев алмаза, что нужно для разработки приборов на основе алмаза. При этом будет использоваться не хорошо исследованный диборан, создающий ряд технологических проблем. Представлены результаты экспериментального исследования синтеза эпитаксиальных слоёв монокристаллического алмаза, легированного бором, в многокомпонентной Н/В/С/О газовой смеси. Исследовано влияние кислорода на синтез легированных бром алмазных пленок. Для легирования использовался раствор триметилбората ($B(OCH_3)_3$) в этаноле. Осаждение велось на очищенные монокристаллические подложки алмаза с ориентацией (100). Были выращены несколько образцов с толщинами 2-2.7 мкм с различным уровнем легирования. Был найден режим получения алмазных слоев высокого качества с концентрацией бора $\sim 2 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$. При этом не наблюдается образование сажи в реакторе. Это важно, поскольку дает возможность долговременного осаждения толстых сильнолегированных слоёв при высоких скоростях роста (высоких удельных энергозатратах). Можно говорить о том, что решена важная технологическая задача. Процесс исследован методом эмиссионной спектроскопии. Исследовано влияние кислорода на процесс встраивания бора.

Глава содержит много важных результатов, которые сопровождаются детальным обсуждением механизмов процессов с использованием большого количества литературных данных.

В **Главе 5** представлены результаты по осаждению поли- и монокристаллических слоев алмаза на кремниевых подложках в присутствии малых добавок азота при разном удельном энергозатрате. Осаждение велось на предварительно осажденную алмазную пленку. Показано, что положительное влияние малых добавок азота на рост поликристаллических алмазных плёнок сильнее проявляется при более высоком удельном энергозатрате в плазму. Рассмотрены механизмы влияния азота на процессы синтеза алмазных пленок.

Полученные данные использовались для поиска режима осаждения алмазного диска диаметром 50 мм в реакторе AIXTRON при содержании азота 50 ppm, удельном энергозатрате 30 Вт/см^3 , длительность процесса более 200 ч. Толщина полученного диска 0.4 мм. Исследованы свойства полученного образца. Показана возможность существенного увеличения скорости осаждения при малом уменьшении теплопроводности и малыми диэлектрическими потерями. Это тоже важный технологический результат, поскольку такие образцы могут использоваться в качестве окон для вывода мощного излучения в гиротронах.

В Главе также описано исследование встраиваемости азота в слои монокристаллического алмаза при осаждении в плазме.

Самостоятельное значение имеет исследование образования NV центров в алмазе в процессе CVD синтеза в присутствии азота. В частности, было изучено влияние угла между нормалью к поверхности подложки и кристаллографическим направлением $\langle 100 \rangle$ и показано, что такого влияния нет. На основе экспериментов сделано предположение, что эффективность образования NV центров в процессе CVD синтеза слабо зависит от условий роста и практически неизменна в широком диапазоне концентраций азота.

Исследовано образование NV центров при осаждении сверхтонких (2-3 нм) слоев. Для этого был решен ряд важных технических задач осаждения. Процесс проводился в установке второго типа из описанных в Главе 2, созданной специально для работы с быстрой сменой газа.

В целом диссертация оставляет хорошее впечатление как фундаментальностью исследования, детальным анализом физико-химических процессов при осаждении алмазных пленок, так и получением важных результатов, которые могут использоваться для решения прикладных задач.

Диссертация не свободна от недостатков. Ниже приводятся некоторые из них.

Замечания.

1. Газовая температура определяется по излучению полос Свана – желательно обосновать равенство вращательной и поступательной температур для условий экспериментов.
2. Проводится сравнение измеренного и рассчитанного при двумерном моделировании пространственного распределения линии H_{α} . О моделировании говорится слишком мало. Не понятно, например, это самосогласованная модель, какие процессы учитывались при моделировании излучения водородной линии (ступенчатое возбуждение, диссоциативное возбуждение)? Список вопросов можно продолжить. Раз уж автор использует результаты моделирования, о нем нужно сообщить подробнее.
3. Из рисунка 3.3. следует, что распределение удельного энерговклада в аксиальном направлении сильно неоднородное. Какой смысл имеет средний удельный энерговклад в этом случае? Процессы в разряде определяются локальным энерговкладом. Автор сам говорит об этом в разделе 3.2.
4. Автор использовал излучение линии H_{γ} в актинометрии. Ее интенсивность обычно мала. Желательно было бы показать распределение интенсивностей линий серии Бальмера.
5. При описании влияния добавки метана на излучение разряда в водороде, поскольку проблема не новая, желательно иметь больше ссылок. Например та же проблема исследуется в более ранних статьях: J. Appl. Phys., 74 (1993) 3752; Diam.&Rel.Materials 6 (1997) 224.
6. При анализе различия пространственных распределений интенсивностей линий аргона 750.4 нм и 811.5 нм говорится о том, что это связано с тушением возбужденных состояний. При этом забывается, что у этих линий механизмы заселения с состояний могут быть различными, а не таким простым, как приведено в тексте. Для выяснения этого, наряду с тушением, нужен детальный анализ процессов с учетом ступенчатого возбуждения и каскадов.
7. Не объясняется, почему выбран раствор триметилбората ($B(OCH_3)_3$) в этаноле для легирования бором?

Отмеченные замечания не снижают достоверности и важности полученных в диссертации результатов.

Автором выполнен большой объем работ, связанный с исследованием ряда нерешенных задач в процессе осаждения алмазных пленок.

Новизна представленных в диссертации результатов не вызывает сомнений.

Основные научные результаты, на наш взгляд, можно сформулировать следующим образом:

1. Разработан метод экспериментального определения среднего удельного энерговклада в плазме на основе спектральных измерений.
2. Установлены условия перехода СВЧ разряда в контрагированную форму.
3. Разработан оригинальный метод получения пленок алмаза, легированных бором.
4. Результаты, связанные с образованием NV центров в алмазных пленках в среде с содержанием азота.

Результаты диссертации докладывались на российских и международных конференциях и представлены в 13 журнальных публикациях, большинство из которых индексируется в WOS.

Результаты диссертационной работы могут использоваться в исследовательских, проектных и конструкторских организациях, работающих в области исследования и применения низкотемпературной плазмы и плазмохимии (ОИВТ РАН, ИОФ РАН, ИСЭ РАН, МРТИ РАН, ИНХС РАН, МГУ, МГТУ, К(П)ФУ, КНИТУ, ИГХТУ, МИФИ и др.).

Диссертация Богданова С.А. является законченной научно-квалификационной работой, в которой на основании выполненных автором исследований решены важные задачи, связанные с исследованием процесса получения алмазных пленок. Задачи и содержание работы отвечают паспорту специальности 01.04.08 – Физика плазмы.

Диссертационная работа Богданова С.А. отвечает критериям пункта 9 "Положения о порядке присуждения ученых степеней", утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г., а ее автор заслуживает присуждения искомой ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.08 – Физика плазмы.

Отзыв на диссертационную работу Богданова С.А. одобрен на заседании секции ученого совета ИНХС РАН по теме «Физика, химическая физика, физическая и коллоидная химия», протокол № 1 от 03 сентября 2021 г.

И.О. Зав. лабораторией "Плазмохимии и физикохимии импульсных процессов" ИНХС РАН,
главный научный сотрудник,
доктор физико-математических наук

Ю. А. Лебедев

Сведения о составителе отзыва:

Лебедев Юрий Анатольевич, доктор физико-математических наук, почтовый адрес: 117597, Москва, Литовский бульвар, д.1., кв. 490, тел.: 8(495)4270926, адрес электронной почты: lebedev@ips.ac.ru, наименование организации: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук (ИНХС РАН), должность: И.О. заведующего лабораторией, главный научный сотрудник.

Подпись д.ф.-м.н. Ю.А. Лебедева заверяю.

Ученый секретарь ИНХС РАН
доктор химических наук

Адрес организации: 119991, Москва, Ленинский проспект, 29, тел. 8(495) 9544275, e-mail: tips@ips.ac.ru



Ю.В. Костина