

УТВЕРЖДАЮ

Проректор по научной работе
федерального государственного
автономного образовательного
учреждения высшего образования
«Санкт-Петербургский
политехнический университет Петра
Великого»
доктор технических наук



О.Н. Остапенко

17 сентября 2015 г.

Отзыв ведущей организации

на диссертационную работу Бакулина Александра Викторовича на тему «Адсорбция галогенов на поверхности (001) соединений $A^{III}B^V$ и интерфейсные свойства границ раздела $A^{III}B^V$ / сплав Гейслера», представленную к защите на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – Физика конденсированного состояния

Актуальность темы

Физика поверхностных явлений является актуальным и динамично развивающимся направлением физики конденсированного состояния, поскольку поверхностные свойства материалов являются определяющими для многих практических приложений. Рост тонких пленок и формирование низкоразмерных структур существенно зависят от структуры поверхности и имеющихся дефектов, что обуславливает необходимость контролировать структуру и состав поверхности. В последние годы особое значение приобретают исследования систем малой размерности, для которых вклад поверхности является определяющим. Физика поверхности полупроводниковых соединений является научной базой для развития микро- и нанoeлектроники. Соединения на основе элементов III и V групп широко применяются в оптоэлектронных приборах, работающих в широком спектральном диапазоне, различных электронных полупроводниковых устройств, функционирующих при высоких температурах, напряжениях или частотах, а также в спинтронике. Известно, что новое поколение источников поляризованных электронов основано на их эмиссии из металл-полупроводниковых наноструктур, причем в качестве эмиттеров могут быть использованы пленки полуметаллических сплавов Гейслера. Экспериментальные исследования также показывают, что на границах раздела полупроводник $A^{III}B^V$ - сплав Гейслера может наблюдаться потеря полуметаллического поведения, что обуславливает необходимость установления природы интерфейсных состояний и факторов, способствующих сохранению высокой степени спиновой поляризации.

Для многих технологических приложений необходимы атомарно-гладкие полупроводниковые поверхности, тонкие пленки и гетероструктуры с высоким качеством структуры границ раздела, поскольку электронные свойства сильно зависят от имеющихся дефектов структуры. Атомно-слоевое или «цифровое» травление, позволяющее контролировать структуру поверхности на атомном уровне, может быть реализовано на

полярной поверхности бинарных полупроводниковых соединений $A^{III}B^V$ путем использования адсорбатов, селективно реагирующих с поверхностными атомами разных групп. Для травления полярных полупроводниковых поверхностей $A^{III}B^V$, как правило, используются галогены или галоген содержащие молекулы. Известно, что адсорбция галогенов на $A^{III}B^V(001)$ поверхности может приводить как к разупорядочению, так и пассивации поверхности в зависимости от ее химического состава, что свидетельствует о разном химическом взаимодействии галогенов с поверхностными атомами. Поскольку экспериментальные методики исследования поверхности не всегда позволяют однозначно определить микроскопические механизмы взаимодействия адсорбатов с поверхностью, то возникает потребность в привлечении теоретических методов, которые с фундаментальных позиций способны объяснить физические процессы и явления, происходящие в изучаемых системах, и имеют физическую прозрачность и предсказательность для экспериментальных исследований. В этой связи расчеты электронной структуры поверхности $A^{III}B^V(001)$ из первых принципов позволяют не только дополнить экспериментальные исследования поверхностных свойств, но и установить микроскопическую природу взаимодействия галогенов с поверхностью и их влияние на связи между поверхностными атомами полупроводниковой подложки.

Несмотря на то, что полупроводники $A^{III}B^V$ и их поверхности являлись предметом пристального внимания теоретиков и экспериментаторов на протяжении последних двух десятилетий, точность расчетов низкоразмерных и гибридных структур, включающих полупроводники, из первых принципов оставалась невысокой, а применение полуэмпирических методов расчетов не всегда позволяло получить надежные результаты. Трудности в изучении адсорбции на полярной поверхности $A^{III}B^V(001)$ обусловлены разнообразием формирования поверхностных реконструкций в зависимости от химического состава поверхности. Теоретические расчеты адсорбции галогенов на полупроводниковых поверхностях проводились в единичных работах и механизмы взаимодействия с галогенов с поверхностью остаются до конца не ясными.

В настоящей работе приведены результаты систематического теоретического изучения реконструкций полярной поверхности (001) четырех полупроводников GaAs, InAs, GaP и InP, что позволило автору уточнить их диаграммы стабильности, вскрыть закономерности взаимодействия галогенов с наиболее стабильными реконструкциями в катион-обогащенном пределе и их влияния на ослабление связей поверхностных атомов полупроводниковых подложек. Кроме того, в работе рассмотрены границы раздела между некоторыми полуметаллическими сплава Гейслера и полупроводниками $A^{III}B^V$ и определена природа интерфейсных состояний и факторы, способствующие повышению спиновой поляризации.

Актуальность такого рода исследований не вызывает сомнений.

Основные результаты, полученные автором, и их новизна

Автором впервые получены следующие принципиально новые результаты:

1. Показано, что на поверхности полупроводников $A^{III}B^V(001)$ в катион-обогащенном пределе независимо от ее реконструкции ($\zeta(4 \times 2)$, $\beta 3'(4 \times 2)$, (2×4) со смешанным димером) все рассмотренные галогены (F, Cl, Br, I) предпочитают взаимодействовать с поверхностными димерными атомами катионов, при этом энергия связи возрастает с увеличением электроотрицательности галогена.

2. Показано, что ослабление связей поверхностных атомов с подложкой вследствие адсорбции галогенов обусловлено зарядовым перераспределением между поверхностными атомами катиона и аниона. Проведенные численные оценки ослабления связей поверхностных катионов показали, что энергия связи уменьшается на $\sim 0.78-0.88$ эВ, в зависимости от галогена.
3. Установлено, что на анион-обогащенной $\beta 2\text{-GaAs}(001)-(2\times 4)$ поверхности галогены образуют связи с атомом галлия в T_2' -позиции на краю вакансионного ряда, при этом имеет место максимальный перенос заряда от поверхности к галогену $\sim 0.65-0.70e$. Расчеты показали, что энергии связи «моногогалогенидов» галлия с подложкой меньше или сравнимы с энергией связи адатомов галогенов с подложкой в случае фтора и хлора, что может приводить к десорбции «моногогалогенидов», тогда как при адсорбции йода наблюдается пассивация поверхности.
4. Впервые изучено влияние концентрации галогенов на атомную и электронную структуру поверхности $A^{III}B^V(001)$ с реконструкцией $\zeta(4\times 2)$:
 - при субмонослойной концентрации галогенов лишь внедрение фтора в позицию между поверхностными димерами на $\text{InAs}(001)$ ведет к разрыву димерных связей;
 - увеличение концентрации галогенов до 0.75 ML , когда адатомы занимают вершинные позиции над атомами катиона, приводит к разрыву связей всех поверхностных и подповерхностных димеров и к реконструкции (4×1) .
 - энергия связи галогенов с подложкой слабо зависит от их концентрации, а максимальное изменение энергетической связи наблюдается для степени покрытия, равной 0.75 ML .
5. Установлено, что на границе раздела (110) между полуметаллическими сплавами Гейслера и полупроводниками $A^{III}B^V$ возможно достижение 100% спиновой поляризации:
 - на границе раздела NiMnSb/InP спиновая поляризация равна 100% , когда контактные атомы Sb и Ni в сплаве занимают позиции, соответствующие позициям аниона и катиона в полупроводнике. Аналогичная ситуация наблюдается на границе раздела NiMnSb/GaAs , тогда как в случае InAs уменьшение спиновой поляризации до 78% обусловлено деформацией решетки сплава на границе раздела, что приводит к уменьшению интерфейсных расстояний, и как следствие, к увеличению гибридизации орбиталей переходных металлов с орбиталями полупроводника. Потеря спиновой поляризации на других рассмотренных контактах обусловлена в основном появлением состояний марганца со спином вниз на уровне Ферми вследствие гибридизации его s, d -состояний с s, p -орбиталями полупроводника;
 - на границе раздела между полными сплавами Гейслера состава Co_2YZ ($Y = \text{Cr, Mn}$, а $Z = \text{Si, Al, Ge}$) и GaAs спиновая поляризация на контакте GaAs-ZCo достигает $\sim 93-100\%$. Основными электронными факторами, ответственными за увеличение степени спиновой поляризации на границе раздела, являются локализация состояний элементов на Y -подрешетке и повышение их магнитных моментов, а также уменьшение гибридизационных эффектов между орбиталями Co и элементом на Y -подрешетке.

Практическая значимость полученных результатов заключается в том, что они дают представление о механизме влияния галогенов на межатомные связи в приповерхностных слоях, что может быть использовано для совершенствования технологий атомно-слоевого травления. Результаты расчетов границ раздела сплавы Гейслера - полупроводник могут служить основой для экспериментального исследования

предсказанных структур. В целом полученные результаты позволяют продвинуться в понимании природы сложных поверхностных и интерфейсных явлений и объяснить имеющиеся экспериментальные результаты на основе фундаментальных физических принципов.

Полученные Бакулиным А.В. результаты представляют несомненный **научный интерес**, поскольку дают комплексное представление об особенностях химической связи галогенов на поверхности $A^{III}B^V(001)$ в зависимости от ее окончания, реконструкции, а также концентрации галогенов. Результаты расчетов атомной и электронной структуры более чем 20 реконструкций поверхности (001) четырех полупроводников GaAs, InAs, GaP, InP могут быть полезны для описания поведения других адсорбатов, а также для интерпретации результатов экспериментальных исследований поверхности $A^{III}B^V(001)$. Результаты расчетов границ раздела сплав Гейслера – полупроводник позволяют продвинуться в понимании природы интерфейсных состояний и механизмов связи пленка – подложка.

Оформление диссертации, публикации и апробация

Диссертация оформлена в соответствии с требованиями ВАК РФ и состоит из **введения, пяти глав, заключения, библиографии и трех приложений**. Каждая глава сопровождается кратким обзором литературы и выводами. Во введении автор обосновывает актуальность исследований поверхностных и интерфейсных свойств полупроводников $A^{III}B^V$, формулирует цели и задачи диссертационной работы, перечисляет полученные новые результаты и приводит краткое содержание диссертации и основные положения, выносимые на защиту. В первой главе дается представление о методах псевдопотенциала и проекционных присоединенных волн, используемых в данной работе. Приводятся результаты расчетов объемных соединений $A^{III}B^V$ с использованием данных методов. Во второй главе проводится систематическое изучение атомной и электронной структуры поверхности $A^{III}B^V(001)$ с различными реконструкциями, что позволило автору рассчитать диаграммы стабильности GaAs, InAs, GaP и InP. Проводится сопоставление с имеющимися литературными данными. В этой же главе обсуждается новая модель реконструкции с геометрией (4×4) для описания поверхности GaAs(001) в обогащенном галлием пределе. В третьей главе изучается взаимодействие атомарных галогенов с катион-обогащенной поверхностью $A^{III}B^V(001)$ с $\zeta(4\times 2)$ реконструкцией. Анализируются изменения электронных энергетических спектров, локальных плотностей электронных состояний и распределений зарядовой плотности в поверхностных слоях в зависимости от позиции сорбции галогена, а также от его электронной структуры. Впервые проводится численная оценка ослабления связей поверхностных катионов вследствие их взаимодействия с галогенами, а также анализируется влияние концентрации галогенов. В четвертой главе рассматривается адсорбция галогенов на поверхности соединений $A^{III}B^V(001)$ с реконструкциями $\beta 3'(4\times 2)$, $\beta 2(2\times 4)$ и (2×4) со смешанным димером. Проводится оценка переноса заряда от поверхности к галогену, которая показывает его уменьшение в ряду F-Cl-Br-I. Пятая глава дает представление об интерфейсных свойствах структур, включающих полупроводники $A^{III}B^V$ и полуметаллические сплавы Гейслера (NiMnSb и Co_2YZ , где Y = Cr, Mn и Z = Al, Si, Ga). Показывается возможность достижения 100% спиновой поляризации на границе раздела (110) и обсуждаются основные факторы, способствующие сохранению полуметаллического поведения. В заключении представлены основные результаты и

выводы, следующие из работы. Основные выводы соответствуют заявленным задачам исследования, характеризуют научную новизну и значимость работы.

Автореферат полностью отражает содержание диссертации.

Работа написана на хорошем профессиональном языке, а полученные результаты неоднократно представлялись и обсуждались на Всероссийских и международных конференциях.

По теме диссертации опубликовано 21 работа, в том числе 13 ведущих российских и зарубежных рецензируемых журналах и 8 материалов конференций.

Обоснованность научных положений, результатов и выводов, полученных диссертантом в данной работе, обеспечивается корректностью постановки решаемых задач и их физической обоснованностью, применением современных методов расчета атомной и электронной структуры материалов, соответствием установленных закономерностей данным, полученным в других теоретических исследованиях, а также хорошим согласием полученных результатов с экспериментальными данными.

Работы, в которых изложены основные результаты, представлены в российских (РИНЦ) и ведущих международных (Scopus, Web of Science) базах данных.

Вместе с тем, диссертация **не свободна от недостатков**. Отметим следующее:

1. В работе отсутствует краткое описание альтернативных методов расчета электронной структуры, например, полно-потенциального метода присоединенных плоских волн, линейного метода «маффин-тин» орбиталей и др. хотя в разделе 1.4 проводится сопоставление результатов тестовых расчетов с данными, полученными этими методами.
2. В работе используется подход несимметричных пленок, однако автор нигде не упомянул о дипольной коррекции при расчете как чистой поверхности $A^{III}B^V(001)$, так поверхности с адсорбатами. Данный вопрос достаточно важен, поскольку возникающее в такой модели электростатическое поле может влиять как на поверхностную энергию, так и на электронных состояния.
3. В пятой главе не анализируется влияние толщины пленок полупроводника или сплава на электронную структуру границы раздела.
4. Следует также отметить использование жаргонных слов и выражений при описании результатов и имеющиеся стилистические и грамматические ошибки. По тексту встречается характерная ошибка – несогласованность слов в предложении. Например, на стр. 25 «в рамках приближение локальной плотности», на стр. 159 «изменение внешних условий, таких как давление, температуры и др.».

Рекомендации по использованию результатов и выводов диссертационной работы

Полученные автором научные результаты могут быть использованы для дальнейшего развития представлений о взаимодействии адсорбатов с полупроводниковыми поверхностями и об интерфейсных свойствах сплав-полупроводник, а также для совершенствования технологий атомно-слоевого травления и получения структур с высокой спиновой поляризацией. Результаты исследования могут быть использованы в научных и учебных организациях, в которых ведутся исследования по близкой тематике: в Санкт-Петербургском политехническом университете Петра Великого, Физико-техническом институте им. А.Ф. Иоффе, Московском государственном университете им. В.М. Ломоносова, Физическом институте им. П.Н. Лебедева РАН, Институте общей

физики им. А.М. Прохорова РАН, Московском государственном университете информационных технологий, радиотехники и электроники, Институте физики полупроводников им. А.В. Ржанова СО РАН, Институте неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, а также в других вузах и научно-исследовательских институтах.

Заключение

Диссертация является законченным научным трудом. Отмеченные выше замечания не снижают теоретической и практической значимости рассматриваемой диссертационной работы по изучению взаимодействия галогенов с полупроводниковыми $A^{III}B^V$ поверхностями, не затрагивают основные положения работы и не влияют на общую положительную ее оценку. Результаты работы опубликованы в 13 рецензируемых научных журналах и докладывались на более чем 20 Всероссийских и Международных конференциях. Автореферат полно и правильно отражает содержание диссертации.

Диссертационная работа «Адсорбция галогенов на поверхности (001) соединений $A^{III}B^V$ и интерфейсные свойства границ раздела $A^{III}B^V$ / сплав Гейслера» соответствует специальности 01.04.07 – Физика конденсированного состояния по актуальности тематики, научному содержанию, новизне и практической значимости полученных результатов.

Диссертация соответствует профилю совета Д 212.267.07, полностью отвечает требованиям «Положения о присуждении научных степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 г. № 842. Автор диссертации, Бакулин Александр Викторович, заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – Физика конденсированного состояния.

Доклад Бакулина А.В. заслушан на заседании кафедры экспериментальной физики Санкт-Петербургского политехнического университета. Отзыв составил заведующий лабораторией спектроскопии поляризованных электронов кафедры экспериментальной физики, доктор физико-математических наук Мамаев Юрий Алексеевич.

Отзыв обсужден и одобрен на заседании кафедры экспериментальной физики 1 сентября 2015 года (протокол № 1).

Заведующий кафедрой экспериментальной
физики СПбПУ,
доктор физико-математических наук



Иванов Вадим Константинович

Сведения о Мамаеве Юрии Алексеевиче:

Доктор физико-математических наук по специальности 01.04.07.

Профессор. Заслуженный работник Высшей школы РФ. Профессор кафедры экспериментальной физики Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого, 195251, Россия, Санкт-Петербург, ул. Политехническая, д. 29.

Телефон: 8 (812) 682-55-50

E-mail: mamaev@tuexph.stu.neva.ru