

ОТЗЫВ

официального оппонента Жачука Руслана Анатольевича на диссертацию Бакулина Александра Викторовича «Адсорбция галогенов на поверхности (001) соединений $A^{III}B^V$ и интерфейсные свойства границ раздела $A^{III}B^V$ / сплав Гейслера», представленную на соискание учёной степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – Физика конденсированного состояния.

Полупроводниковые соединения $A^{III}B^V$ и гетероструктуры на их основе вызывают большой научный и практический интерес, вызванный их широким применением в микроэлектронике. В технологических процессах важно иметь возможность не только атомно-слоевого выращивания полупроводников, но и их прецизионного травления, при котором монослои кристалла удаляются один за другим при сохранении атомной гладкости поверхности (так называемое "цифровое" травление). В полупроводниковых соединениях $A^{III}B^V$ атомно-слоевое травление можно реализовать путём адсорбции атомов элементов, селективно реагирующих с атомами элементов III или V групп. Так, при адсорбции атомов галогенов, с поверхностями $A^{III}B^V(001)$ возможно удаление атомов элементов III группы. Несмотря на успешную практическую реализацию метода, тем не менее отсутствует детальное понимание микроскопических механизмов, стоящих за этим явлением. Дополнительные сложности в изучении "цифрового" травления вызваны большим разнообразием формирующихся сверхструктур на поверхностях $A^{III}B^V(001)$ в зависимости от соотношения элементов III и V групп.

В последнее время активно исследуется также использование атомарно-чистых поверхностей полупроводниковых соединений $A^{III}B^V$ в качестве подложек для роста полуметаллических тройных сплавов Гейслера, которые потенциально могут найти применение в спинтронике. В сплавах Гейслера электронные состояния на уровне Ферми присутствуют лишь для одной ориентации спина, тогда как для противоположной ориентации наблюдается щель, из-за чего такие сплавы могут служить источником стопроцентно спин-поляризованных электронов. В то же время было показано, что на границах раздела сплав/полупроводник такое поведение может быть нарушено и этот момент требует дальнейших исследований. Таким образом, диссертационная работа Бакулина А.В., несомненно, является актуальной.

Диссертация посвящена теоретическому исследованию влияния адсорбции атомов галогенов (F, Cl, Br, I) на электронную структуру и физико-химические свойства поверхностей $A^{III}B^V(001)$ (GaAs, InAs, GaP, InP), а также изучению границы раздела между соединениями $A^{III}B^V$ и полуметаллическими сплавами Гейслера (NiMnSb, Co_2CrZ , Co_2MnZ , где $Z = Ga, Si, Al$). Сравнительное изучение адсорбции разных атомов галогенов на различных по составу

поверхностях $A^{III}B^V(001)$ позволило выявить закономерности при изменении электроотрицательности и атомного радиуса изоэлектронных элементов. Диссертация хорошо структурирована. Она состоит из введения, пяти глав, заключения, списков сокращений и литературы и трёх приложений.

В первой главе кратко описывается метод теории функционала плотности, дается представление о методах псевдопотенциала и проекционных присоединенных волн. Приведены результаты тестовых расчетов структурных и электронных характеристик объёмных полупроводников $A^{III}B^V$, полученные в рамках разных подходов. В главах со 2 по 5 представлены новые результаты. Эти главы начинаются с обзора уже имеющихся в литературе данных. Во второй главе представлены результаты расчетов фазовых диаграмм полярной поверхности (001) GaAs, InAs, GaP, InP. Описаны методики расчета атомной и электронной структуры полярной поверхности $A^{III}B^V(001)$ и расчета энергий формирования поверхностей с различными реконструкциями. Приведены уточненные фазовые диаграммы в катион-обогащенном пределе и предложена модель обогащенной галлием поверхности со структурой GaAs(001)- 4×4 . В третьей главе представлены результаты расчетов адсорбции атомов галогенов (F, Cl, Br, I) на катион-обогащенной поверхности $A^{III}B^V(001)$ - $\zeta(4\times 2)$. В качестве примера исследована адсорбция на поверхностях GaAs(001) и InAs(001). Показано, что на поверхности с реконструкцией $\zeta(4\times 2)$ все галогены предпочитают взаимодействовать с поверхностными димерными атомами катионов. При субмонослойных концентрациях атомов галогенов лишь внедрение фтора в позицию между поверхностными димерами на InAs(001) ведёт к разрыву димерных связей. Показано, что увеличение концентрации атомов галогенов приводит к дальнейшему ослаблению связей в поверхностных слоях на катион-обогащенных поверхностях GaAs(001) и InAs(001), максимум которого наблюдается при степени покрытия 0.75 монослоя, когда адатомы занимают все вершинные позиции над атомами катионов. Продемонстрирован механизм влияния атомов галогенов на ослабление связей в поверхностных слоях состоящий в индуцированном атомом галогена перераспределением заряда между поверхностными атомами катиона и аниона. В четвёртой главе приведены результаты исследования адсорбции атомов галогенов на катион-обогащенных поверхностях $\beta 3'$ -InAs(001)- (4×2) и InP(001)- (2×4) со смешанным димером и на анион-стабилизированной поверхности GaAs(001)- $\beta 2(2\times 4)$. Показано, что атомы галогенов на анион-стабилизированной поверхности также предпочитают взаимодействовать с элементами III группы, как и на катион-стабилизированной поверхности. Образовавшаяся связь имеет сильный ионный характер, так как наблюдается большой перенос заряда от подложки к атомам галогенов. При адсорбции галогенов над атомами катионов расчет показывает уменьшение заряда в связях анион-катион, что свидетельствует об их ослаблении, т.е. о начальной стадии процесса травления поверхности. Пятая глава посвящена изучению атомной и электронной структуры границ раздела

между полуметаллическими сплавами Гейслера и полупроводниками $A^{III}B^V$. Продemonстрировано, что на границе раздела (110) сплава NiMnSb с полупроводниками $A^{III}B^V$ возможно достижение 100% спиновой поляризации, когда контактные атомы Sb и Ni в сплаве занимают позиции, соответствующие позициям аниона и катиона в полупроводнике. Показано, что на границе раздела $Co_2YZ/GaAs(110)$, где $Y = Cr, Mn$, а $Z = Si, Al, Ge$, конфигурация GaAs-ZCo демонстрирует высокую степень спиновой поляризации, а ее потеря на других контактах обусловлена появлением состояний кобальта со спином вниз на уровне Ферми.

Научная новизна работы состоит в получении новой информации об особенностях изменений атомной и электронной структуры полярной поверхности (001) соединений $A^{III}B^V$ при адсорбции галогенов и при образовании границ раздела с полуметаллическими сплавами Гейслера. Отдельно стоит отметить практическую значимость диссертационной работы Бакулина А. В., которая состоит в том, что полученное представление о механизме ослабления так называемых “задних” связей в поверхностных полупроводниковых слоях может быть использовано для совершенствования технологий “цифрового” травления. Достоверность полученных результатов обусловлена корректностью постановки решаемых задач и использованием такого современного и зарекомендовавшего себя метода расчета атомной и электронной структуры материалов как метод проекционных присоединенных волн в рамках теории функционала плотности, который реализован в программном коде VASP. О достоверности и актуальности представленного диссертационного исследования свидетельствует, в том числе, широкая апробация результатов работы на международных и Российских конференциях. Основные результаты диссертации достаточно полно раскрыты в статьях, опубликованных в центральных Российских и иностранных научных изданиях, известных и активно цитируемых специалистами. Автореферат и опубликованные автором работы отражают содержание диссертации. Тема диссертации, также как и ее содержание, соответствует специальности 01.04.07 - Физика конденсированного состояния.

По диссертации имеются следующие замечания:

1) В диссертации не представлены тесты сходимости, хотя бы по основным параметрам моделирования (число атомных слоёв, толщина вакуумного слоя, число k-точек, использованных для интегрирования и др.) Поэтому не ясно, какую точность можно ожидать при выбранных параметрах моделирования.

2) В диссертации исследуется взаимодействие атомарных F, Cl, Br, I с поверхностью $A^{III}B^V(001)$, в то время как в экспериментах осаждение атомов этих элементов происходит в виде двухатомных молекул. Возможные отличия результатов при адсорбции атомарных и молекулярных галогенов не обсуждаются.

3) Не сделано попытки оценить энтропийный вклад в термодинамический потенциал Ω , ответственный за устойчивость реконструкций поверхности и, таким образом, этим вкладом полностью пренебрегают. Оценки показывают, что при температурах роста соединений $A^{III}B^V$, энтропийный вклад может составлять несколько $\text{мэВ}/\text{\AA}^2$, в то время как в диссертации в ряде случаев обсуждается разница в поверхностной энергии на уровне $1 \text{ мэВ}/\text{\AA}^2$.

Следует также отметить наличие большого количества опечаток в тексте диссертации. Тем не менее, высказанные замечания не снижают общую положительную оценку работы. В заключении необходимо отметить, что диссертационная работа «Адсорбция галогенов на поверхности (001) соединений $A^{III}B^V$ и интерфейсные свойства границ раздела $A^{III}B^V$ / сплав Гейслера» удовлетворяет всем требованиям, предъявляемым ВАК РФ к диссертациям на соискание степени кандидата физико-математических наук, а ее автор Бакулин Александр Викторович заслуживает присуждения учёной степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 - Физика конденсированного состояния.

6 октября 2015 г.

Официальный оппонент:

Кандидат физико-математических наук (защищен по специальности 01.04.07 – Физика конденсированного состояния), старший научный сотрудник лаборатории молекулярно-лучевой эпитаксии элементарных полупроводников и соединений $A^{III}B^V$ федерального государственного бюджетного учреждения науки «Институт физики полупроводников им. А. В. Ржанова Сибирского отделения Российской академии наук»



Жачук Руслан Анатольевич

630090, г. Новосибирск,

пр. Лаврентьева, 13

тел. +7(383)330-90-55

e-mail: ifp@isp.nsc.ru

<http://isp.nsc.ru/>

Подпись Жачука Р. А. заверяю

Учёный секретарь ИФП СО РАН

кандидат физико-математических наук




Каламейцев А. В.