



ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ

**САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
АКАДЕМИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Ж.И. АЛФЕРОВА
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК**

194021, С.-Петербург, ул. Хлопина, 8, корп. 3, лит. А

Телефон (факс): (812) 297-2145

www.spbau.ru

ОКПО 59503334, ОГРН 1027802511879

ИНН/КПП 7804161723/780401001

УТВЕРЖДАЮ

Проректор по науке федерального государственного бюджетного учреждения высшего образования и науки «Санкт-Петербургский национальный исследовательский Академический университет имени Ж.И. Алфёрова Российской академии наук»

д.ф.-м.н., чл.-корр. РАН


А.Ю. Егоров

М.П.

« 3 » 03 2022 г.

Заключение организации, в которой выполнена работа

федерального государственного бюджетного учреждения высшего образования и науки «Санкт-Петербургский национальный исследовательский Академический университет имени Ж.И. Алфёрова Российской академии наук»

о диссертационной работе **Дворецкой Лилии Николаевны «Теоретическое и экспериментальное исследование микросферной фотолитографии на подложках кремния для селективной эпитаксии полупроводниковых структур»**, представляемой на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.2. «Приборы и методы экспериментальной физики» (ранее 01.04.01)

Диссертация «Теоретическое и экспериментальное исследование микросферной фотолитографии на подложках кремния для селективной эпитаксии полупроводниковых структур» выполнена в СПбАУ РАН им. Ж.И. Алфёрова.

В период подготовки диссертации соискатель Дворецкая Лилия Николаевна является младшим научным сотрудником лаборатории Возобновляемых источников энергии (с 2017 года) федерального государственного бюджетного учреждения высшего образования и науки

«Санкт-Петербургский национальный исследовательский Академический университет имени Ж.И. Алфёрова Российской академии наук».

В 2014 г. Дворецкая Л.Н. защитила диссертацию на соискание степени магистра по направлению подготовки 200700 «Фотоника и оптоинформатика» в Санкт-Петербургском Университете ИТМО. В 2018 г. Дворецкая Л.Н. закончила очную аспирантуру по направлению 03.06.01 «Физика и астрономия», по профилю 01.04.07 «Физика конденсированного состояния», в Санкт-Петербургском национальном исследовательском Академическом университете Российской академии наук. Научный руководитель – Большаков А.Д., к.ф.-м.н., доцент, кафедры общей и теоретической физики.

Актуальность диссертационной работы.

Работа Дворецкой Л.Н. посвящена развитию микросферной фотолитографии для эпитаксиального синтеза упорядоченно-гексагональных массивов нанокристаллов III-V группы на кремнии. Прямое формирование эпитаксиальных гетероструктур соединений III-V группы на кремнии затруднено образованием структурных дефектов из-за рассогласования постоянных кристаллических решеток полупроводниковых слоев и подложки. Одним из способов решения проблемы образования дислокаций и других структурных дефектов является переход от синтеза тонких плёнок к селективному росту трёхмерных кристаллических структур, например массивов нитевидных нанокристаллов (ННК). В данном случае механические напряжения в синтезируемой полупроводниковой гетероструктуре, возникающие в результате рассогласования решёток, эффективно релаксируют на боковых гранях нанокристалла у его основания, что позволяет выращивать материал высокого кристаллического качества и добиваться хороших оптоэлектронных характеристик. При этом для приборных приложений (например, для светоизлучающих диодов или солнечных элементов) особенно востребованы упорядоченные массивы нанокристаллов. В связи с этим особый интерес вызывают методы селективной эпитаксии с использованием ростовой текстурированной маски (например слоя SiO_x на поверхности Si пластин) с упорядоченными отверстиями субмикронного диаметра для синтеза массивов нанокристаллов с заданной поверхностной морфологией. Используя комбинацию методов литографии и травления, в слое маски формируются сквозные отверстия определённого диаметра и периода, в которых в дальнейшем происходит зарождение полупроводникового материала. Представленный в работе метод микросферной фотолитографии позволяет воспроизводимо формировать гексагональные массивы наноструктур на подложках большой площади. При этом размеры наноструктур определяются длиной волны источника экспонирования и могут быть менее 100 нм, что является перспективным

подходом для многих оптоэлектронных приложений, в том числе для создания текстурированных подложек для селективной эпитаксии.

В связи с этим, исследования, изложенные в диссертации Дворецкой Л.Н., являются **актуальными**.

Целью представленной работы являлось теоретическое описание и экспериментальное исследование процесса фотолитографии через плотноупакованный массив микросферических линз на подложках с высоким показателем преломления и развитие экспериментальных методов формирования текстурированной маски на кремниевых пластинах для эпитаксиального синтеза упорядоченных массивов наноструктур.

Для достижения поставленной цели в настоящей диссертации решались следующие задачи:

— Теоретическое описание процесса микросферной фотолитографии на подложках с высоким показателем преломления.

— Определение условий формирования плотноупакованного массива микросфер на гидрофобной поверхности резиста.

— Развитие метода микросферной фотолитографии на кремнии, используя источники УФ и ГУФ излучения.

— Формирование текстурированной маски на кремниевых пластинах для селективного эпитаксиального синтеза упорядоченных массивов наноструктур: GaP, GaN, GaN/InGaN, InAs, а также формирование и исследование приборов на их основе.

По итогам рассмотрения принято следующее заключение:

1. Личное участие соискателя ученой степени в получении результатов, изложенных в диссертации.

Диссертация Дворецкой Л.Н. является самостоятельной и оригинальной научно-исследовательской работой, вклад автора диссертации в которую был определяющим. Личный вклад автора состоит в разработки новой модели для численного анализа процесса микросферной фотолитографии с учетом нелинейных особенностей фоторезиста, таких как обесцвечивание красителя резиста и диффузия активированных химических связей резиста при последующей термической обработке; подготовка подложек к селективному синтезу массивов НК GaP, GaN, GaN/InGaN, InAs методом молекулярно-пучковой эпитаксии, включая микросферную фотолитографию и травление масочного слоя, а также исследование влияния температуры роста на морфологию синтезированных НК; создание экспериментальных образцов на упорядоченном массиве НК и измерение вольт-амперных

характеристик GaN/InGaN и InAs структур. Все результаты, вошедшие в диссертационную работу и интерпретация теоретических и экспериментальных данных проведена лично автором или при его непосредственном участии, совместно с соавторами.

2. Степень достоверности результатов, проведенных соискателем ученой степени исследований.

Достоверность научных достижений обеспечивается использованием апробированных программных пакетов для проведения численного моделирования с выбором корректных с физической точки зрения граничных условий и размеров пространственных и временных сеток разбиения в методе конечных элементов, обеспечивающих сходимость численного решения систем уравнений. Расчетные данные согласуются с экспериментальными, воспроизводимыми для серии образцов. По полученным экспериментальным данным была проведена статистическая обработка.

Результаты диссертационной работы опубликованы в журналах, входящих в базы данных цитирования ВАК, РИНЦ, Scopus и WoS, в том числе журналах первого квартиля, а также представлены на международных и всероссийских конференциях.

3. Новизна исследований, полученных результатов и выводов заключается в следующем:

- Впервые разработана модель для численного анализа процесса микросферной фотолитографии с учетом нелинейных особенностей фоторезиста, таких как обесцвечивание красителя резиста и диффузия активированных химических связей резиста при последующей термической обработке.
- Впервые показано, что использование неионогенного поверхностно-активного вещества неонол в концентрации 1:300 на поверхности резиста при нанесении водного коллоидного раствора кварцевых микросфер позволило увеличить адгезию и сформировать на поверхности резиста гексагональный массив микросфер без влияния на процесс фотолитографии.
- На основании модели впервые определена зависимость диаметра сфокусированного пятна под микросферной от толщины фоторезиста (от 100 до 500 нм) и дозы экспонирования.
- Используя источник излучения N_2 плазмы, впервые достигнуто разрешение экспонированного пятна в слое метакрилатного резиста до 110 нм.
- Используя метод микросферной фотолитографии, плазмохимического и жидкостного травления и МПЭ впервые были синтезированы гексагонально-упорядоченные

массивы наноструктур GaP, GaN, GaN/InGaN, InAs на поверхности SiO_x/Si(111) с контролируемой поверхностной плотностью и морфологией.

4. Значимость полученных результатов.

Практическая значимость работы Дворецкой Л.Н. заключается в следующем:

— Определён минимальный диаметр микросфер для применения их в процессе фотолитографии при длине волны экспонирования 365 нм.

— Проведено численное моделирование работы микросферной фотолитографии с учетом интерференции от кремниевой подложки и нелинейных особенностей фоторезиста обеспечивающей предсказание технологических параметров процесса экспонирования, что экспериментально продемонстрировано согласование с расчётными данными.

— На основании модели определена зависимость диаметра сфокусированного пятна под микросферной от толщины фоторезиста (от 100 до 500 нм) и дозы экспонирования, что может быть использовано для процесса экспонирования, обеспечивающие создание наноструктур с заданной формой.

— Проведено исследование влияния неионогенного ПАВ неонол на формирование монослойного упорядоченного массива микросфер на поверхности фоторезиста и влияние ПАВ на процесс фотолитографии, что позволило увеличить адгезию микросфер к гидрофобной поверхности резиста.

— Проведено исследование влияния подложек с ростовой маской на синтез упорядоченных наноструктур III-V группы на кремнии.

— Продемонстрированы светоизлучающие структуры на основе НК системы материалов GaN/InGaN, синтезированные на кремниевой подложке с текстурированной ростовой маской SiO_x/Si(111), на базе НК InAs созданы фотодиодные структуры, демонстрирующие низкое значение темнового тока, а также чувствительность в области ближнего ИК диапазона длин волн.

Общая оценка диссертации.

Диссертационная работа состоит из введения, четырёх глав, заключения и списка литературы. Во введении сформулированы цели и задачи диссертационной работы, обосновывается актуальность научного исследования, достоверность полученных результатов, указывается научная новизна и практическая значимость работы. Формулируются основные положения, выносимые на защиту. Приводятся сведения о структуре и объеме диссертации, а также апробации результатов исследования.

В первой главе работы «Текстурирование поверхности ростовых подложек для селективной эпитаксии полупроводниковых структур» изложен обзор литературы по

эпитаксиальному синтезу полупроводниковых наноструктур с использованием текстурированной подложки. Также, описаны методы литографии для формирования фотомаски и подробно рассматриваются теоретические и экспериментальные аспекты метода микросферной фотолитографии.

Во второй главе «Теоретическое и экспериментальное исследование процесса фотолитографии по микросферическим линзам на подложках кремния» представлены собственные результаты по численному расчёту фокусирования падающей плоской э/м волны на одиночную сферу в вакууме с использованием теории рассеяния Ми, представлены зависимости диаметра сфокусированной области, а также оптических параметров, т.к. контраст и усиления от диаметра сферы, определён минимальный диаметр микросфер для применения их в процессе фотолитографии при длине волны экспонирования 365 нм. В данной главе детально рассмотрены особенности процесса микросферной фотолитографии. Изучены особенности фокусировки света микросферами, предложен алгоритм проведения численного анализа процесса литографии с учётом нелинейных особенностей резиста и проведено сравнение результатов экспонирования в зависимости от выбранных технологических условий.

В третьей главе «Развитие метода микросферной фотолитографии на кремнии» приведены технологические аспекты проведения микросферной фотолитографии. Рассматриваются вопросы, связанные с нанесением монослоя микросфер на поверхность фоторезиста покрытого ПАВ неолнол. Приведены экспериментальные исследования влияния размера микросфер и дозы экспонирования на размер получаемых литографических структур и стабильность процесса литографии, показано, что результаты моделирования подтверждаются экспериментальными данными экспонирования фоторезиста AZMIR701 на длине волны 365 нм по маске из кварцевых микросфер, диаметром 0,25, 0,6, 1,5, и 3 мкм. Диаметр микросфер определяет период гексагонального массива, а толщина фоторезиста и доза экспозиции могут быть использованы для управления размером структур из фоторезиста (в соответствии с результатами проведенного моделирования). Также, продемонстрировано экспонирование гидроксиполистиролового и метакрилатного резиста (PMMA) толщиной 200 нм через массив микросфер диаметром 1,5 мкм с использованием источника эксимерного KrF лазера и N_2^+ плазмы. Показано, что экспонирование источником N_2^+ плазмы резиста PMMA позволяет воспроизводимо создавать на поверхности кремниевых пластин наноструктуры из резиста с минимальными латеральными размерами 110 нм.

Четвёртая глава «Создание ростовой маски для селективного синтеза наноструктур материалов III-V группы» посвящена созданию текстурированной маски SiOx/Si с использованием методов микросферной фотолитографии, плазмохимического и жидкостного травления. Приведён эпитаксиальный синтез гексагонально-упорядоченных массивов

нанокристаллов GaP методом МПЭ, используя текстурированную SiO_x/Si маску, показана возможность синтеза как по методу ПЖК, так и самоиндуцированный рост нанокристаллов GaP.

Приведена серия образцов эпитаксиально синтезированных упорядоченных массивов ННК GaN с разной ростовой температурой. В рамках проведения исследований по созданию функциональных приборов на кремниевой подложке с использованием масочного покрытия из SiO_x было продемонстрировано создание светодиодов на базе фотоактивного материала InGaN. Исследование включало селективный синтез n-GaN ННК на подложке n-Si для оценки проводимости интерфейса и селективный синтез светодиодной структуры на текстурированной подложке SiO_x/n-Si/n-GaN/i-InGaN/p-GaN ННК. Проведено исследование дифракции электронов от синтезированных кристаллов вблизи основания и верхушки. Для контроля состава синтезированной активной области InGaN проводилось исследование спектров фотолюминесценции образцов. Также синтезированные структуры были подвержены постростовой обработке с целью формирования функциональных приборов и исследованы их вольтамперные характеристики. Продемонстрированы спектры электролюминесценции с пиком в районе 500 - 520 нм, и широкой длинноволновой частью в ближнем ИК диапазоне, что согласуются с исследованием ФЛ данной структуры.

Также, с помощью МПЭ были сформированы массивы упорядоченных ННК InAs с использованием SiO_x маски. Массивы ННК InAs, выращенные на структурированных подложках, демонстрируют меньшую дисперсию размеров, более высокие скорости аксиального и радиального роста и более низкое значение аспектного отношения (соотношение длины к диаметру), что объясняется особенностью кинетики адатомов по поверхности ростовой маски. Для изучения электрофизических характеристик полученных ННК InAs методами постростовых технологий были сформированы мезы с массивами упорядоченных ННК. Проведено исследование транспортных свойств сформированных мезоструктур и продемонстрированы вольтамперные характеристики структуры. Обратная ветка вольтамперной характеристики демонстрирует низкий уровень утечек, что свидетельствует о высоком качестве интерфейса и низком уровне дефектов на нем. Также, было проведено измерение вольтамперных характеристик при подсветке структуры светом галогенной лампы через кремниевый фильтр, при этом, структура на базе ННК InAs продемонстрировала чувствительность в области ближнего ИК диапазона длин волн.

Таким образом, содержание работы свидетельствует, что диссертация представляет собой завершенное научное исследование, в котором показана актуальность, новизна и перспективность подходов. Выводы и заключения обоснованы и имеют научную и практическую ценность для разработок в области селективной эпитаксии материалов III-V группы на кремнии.

Результаты диссертационной работы представлены в публикациях в отечественных и зарубежных рецензируемых научных изданиях (Web of Science, Scopus), рекомендованных ВАК для публикации научных результатов.

Основные результаты по теме диссертации изложены в 9 печатных работах, опубликованных в журналах, рекомендованных ВАК, в том числе журналах первого квартала (Journal of Physics D: Applied Physics, Nanomaterials, Nanotechnology, Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, Semiconductors).

Основные положения и результаты работы докладывались на международных и всероссийских конференциях:

3rd/4th/5th/6th International School and Conference "Saint-Petersburg OPEN 2017/2018/2019", март-апрель 2017-2019 гг. Санкт-Петербург, Россия.

26 International symposium "Nanostructures: Physics and Technology", июнь 2018г., Минск, Белоруссия.

XIV Российская конференция по физике полупроводников ФГБУН Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова СО РАН, сентябрь 2019 г., Новосибирск, Россия.

19 Всероссийская молодежная конференция по физике полупроводников и наноструктур, полупроводниковой опто- и нанoeлектронике, ноябрь 2017-2018 гг., Санкт-Петербург, Россия.

Российская конференция и школа молодых ученых по актуальным проблемам полупроводниковой фотoeлектроники, ФОТОНИКА 2021, ИФП СО РАН им. А.В.Ржанова, октябрь 2021 г., Новосибирск, Россия.

5. Полнота изложения материалов диссертации в работах, опубликованных соискателем.

Основное содержание диссертации опубликовано в 9 статьях в изданиях, индексируемых Web of Science или Scopus, и входящих в перечень ВАК:

1. Dvoretckaia L. N. et al. Optimization of microsphere optical lithography for nano-patterning //Journal of Physics D: Applied Physics. – 2021. – Т. 55. – №. 9. – С. 09LT01.
2. Dvoretckaia L. N. et al. Light-Emitting Diodes Based on InGaN/GaN Nanowires on Microsphere-Lithography-Patterned Si Substrates //Nanomaterials. – 2022. – Т. 12. – №. 12. – С. 1993.
3. Fedorov V. V. et al. Formation of wurtzite sections in self-catalyzed GaP nanowires by droplet consumption //Nanotechnology. – 2021. – Т. 32. – №. 49. – С. 495601.
4. Dvoretckaia L. et al. Electrically driven metal and all-dielectric nanoantennas for plasmon polariton excitation //Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer. – 2020. – Т. 244. – С. 106825.

5. Bolshakov A. D. et al. Microlens-enhanced substrate patterning and MBE growth of GaP nanowires //Semiconductors. – 2018. – Т. 52. – №. 16. – С. 2088-2091.
6. Dvoretckaia L. N. et al. Theoretical optimization of the photolithography through array of 1.2 μm silica microspheres //Journal of Physics: Conference Series. – IOP Publishing, 2019. – Т. 1410. – №. 1. – С. 012129.
7. Gridchin V. O. et al. Selective-area growth and optical properties of GaN nanowires on patterned SiO_x/Si substrates //Journal of Physics: Conference Series. – IOP Publishing, 2021. – Т. 1851. – №. 1. – С. 012006.
8. Dvoretckaia L. N. et al. Fabrication method of the patterned mask for controllable growth of low-dimensional semiconductor nanostructures //Journal of Physics: Conference Series. – IOP Publishing, 2018. – Т. 1124. – №. 2. – С. 022042.
9. Dvoretckaia L. N., Mozharov A. M., Mukhin I. S. High resolution photolithography using arrays of polystyrene and SiO₂ micro- and nano-sized spherical lenses //Journal of Physics: Conference Series. – IOP Publishing, 2017. – Т. 917. – №. 6. – С. 062062.

Таким образом, диссертация Дворецкой Л.Н. на тему «Теоретическое и экспериментальное исследование микросферной фотолитографии на подложках кремния для селективной эпитаксии полупроводниковых структур», представленная на соискание учёной степени кандидата физико-математических наук, является законченной научно-квалификационной работой, представляющей научный и практический интерес. Автореферат полностью отражает содержание диссертации.

Диссертация полностью отвечает формуле специальности 1.3.2 - «Приборы и методы экспериментальной физики» (ранее 01.04.01), а именно следующим пунктам паспорта: «Изучение физических явлений и процессов, которые могут быть использованы для создания принципиально новых приборов и методов экспериментальной физики» и «Моделирование физических явлений и процессов», что полностью соответствует требованиям п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. № 842, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук, а ее автор – Дворецкая Лилия Николаевна заслуживает присуждения искомой ученой степени.

Диссертационная работа и настоящий отзыв рассмотрены и утверждены на научном семинаре Центра нанотехнологий «Федерального государственного бюджетного учреждения высшего образования и науки «Санкт-Петербургский национальный

исследовательский Академический университет Российской академии наук» (Протокол №2 от 17 февраля 2022 г.).

Заключение составил:

Заведующий лабораторией ВИЭ,
профессор СПбАУ РАН им. Ж.И.

Алфёрова

д.ф.-м.н.

Тел.: +7 (812) 297-21-45

e-mail: imukhin@spbau.ru



И.С. Мухин