

ОТЗЫВ

Официального оппонента, д.ф.-м.н., профессора Шура В.Я. на диссертационную работу **Козлова Андрея Андреевича** «Физико-химические особенности кинетики реактивного ионного травления тонкопленочного ниобата лития во фторсодержащей плазме», представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.8 – Физика конденсированного состояния

Диссертационная работа Козлова Андрея Андреевича посвящена изучению особенностей кинетики реактивного ионного травления (РИТ) тонкопленочного ниобата лития во фторсодержащей плазме.

Создание коммерчески доступного тонкопленочного ниобата лития привело к новому витку научного интереса к данному материалу. Создание тонких пленок ниобата лития позволило совершить прорыв в производстве модуляторов оптического излучения. Главное преимущество использования тонкопленочного ниобата лития – возможность производства компактных оптических интегральных схем, не доступных ранее при использовании технологии протонного обмена в объемных кластинах. Для реализации данного преимущества на производстве необходимо глубокое и детальное понимание процесса плазменного травления тонкопленочного ниобата лития.

В связи с этим изучение процессов взаимодействия плазмы газового разряда с поверхностью кристаллов тонкопленочного ниобата лития представляет собой особый интерес. Накопленные ранее научные знания в области плазмохимического травления (ПХТ) ниобата лития (и реактивного ионного травления как одного из наиболее перспективных видов ПХТ) фокусируются в основном *на высокоскоростном травлении ниобата лития* во фторсодержащей плазме, в результате чего научные работы не содержат сведений о способах контроля и минимизации образования нелетучего LiF в ходе травления. Контроль шероховатости поверхности, зависящей от особенностей роста пленки LiF на обрабатываемой фторной плазмой поверхности ниобата лития, является одним из ключевых вопросов при разработке технологии плазменного травления.

Также, как справедливо подмечает **Козлов А.А.** в рамках настоящей работы, при изучении особенностей кинетики плазменного травления нельзя абстрагироваться от дефектности кристалла ниобата лития, который подвергается травлению. Ранее рассмотрению данного аспекта научным сообществом также было уделено недостаточно внимания.

Таким образом, **актуальность и значимость диссертационной работы Козлова Андрея Андреевича очевидна** и определяется как ее прикладным

инженерным значением, так и значимостью с фундаментальной точки зрения, так как при ее выполнении автор предпринял попытки описать, в некотором смысле, универсальные особенности РИТ, проявляющиеся при обработке материалов с нелетучими в данной газовой среде продуктами реакции.

Диссертация Козлова Андрея Андреевича «Физико-химические особенности кинетики реактивного ионного травления тонкопленочного ниобата лития во фторсодержащей плазме» решает проблемы, находящиеся на стыке таких наук как физика конденсированного состояния, химия твердого тела, физика фазовых переходов. Новые научные знания по изучаемой тематике могут быть получены только путем синтеза знаний всех перечисленных наук.

Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, заключения и списка цитированной литературы, включающего 149 наименований. Объем работы – 144 страницы, включая 78 рисунков, 3 таблицы.

Во введении произведен обзор литературы по теме диссертации, автором обозначена актуальность выбранной тематики исследования, приведены цель и задачи исследования, ее новизна, научная и практическая значимость.

В первой главе приведен необходимый минимум по описанию современного состояния по кинетике реактивного ионного травления тонкопленочного ниобата лития во фторсодержащей плазме – сделан обзор методов травления ниобата лития, описаны известные на момент начала работы закономерности кинетики плазменного травления ниобата лития во фторсодержащей плазме, дано описание физико-химических особенностей процесса РИТ. Особое внимание уделено топохимическим реакциям, которые реализуются при травлении ниобата лития с образованием нелетучего продукта реакции.

Также глава содержит подробное описание технологии изготовления подложек тонкопленочного ниобата лития – технологии управляемого скола. Особенное внимание при описании технологии уделяется природе образования дислокационных петель, формирующихся в объеме тонкой пленки в ходе ионной имплантации (основной физический процесс, ответственный за формирование тонкой монокристаллической пленки ниобата лития на подложке-носителе).

Во второй главе описан процесс подготовки образцов, в частности описана модификация подложек тонкопленочного ниобата лития методом протонного обмена. Указаны параметры и описана конфигурация экспериментальной установки для проведения РИТ в ВЧ разряде. Также в главе описаны подробно используемые для исследования экспериментальные методы: спектральная рефлектометрия для определения скоростей РИТ

тонкой пленки ниобата лития; рентгеновская энергодисперсионная и фотоэлектронная спектроскопии для элементного анализа и анализа химического состава поверхности ниобата лития после травления; рентгенографическое исследование структуры ниобата лития, который использовался для сравнительного анализа степени дефектности исследуемых образцов тонкопленочного и объемного ниобата лития; метод модовой спектроскопии для измерения показателя двулучепреломления в тонкой пленке, с использованием которого определялись средние по толщине пленки значения коэффициента замещения Li на H в ходе протонного обмена.

В третьей главе приведены оригинальные методики исследования особенностей кинетики РИТ тонкопленочного ниобата лития во фторсодержащей плазме. Описана методика определения длительности индукционного периода топохимической реакции, позволяющая исследовать процесс вторичной конденсации LiF в ходе травления. Данная методика заключалась в дополнении широко известного микроскопического метода анализа поверхности для определения длительности индукционного периода вторичной конденсации продуктов реакции анализом значения функции-невязки спектрального рефлектометра и анализом результатов изучения элементного состава поверхности. Реализован оригинальный метод ямок травления в парах кислот для выявления дислокационной структуры. Разработан оригинальный способ определения распределения дислокаций в тонкой пленке ниобата лития по глубине при помощи анализа скорости ионного распыления в аргоновой плазме.

Четвертая глава посвящена обзору экспериментальных результатов и построению модельного представления процесса РИТ тонкопленочного ниобата лития во фторсодержащей плазме.

Построение модельного представления производилось в два этапа. Первый блок модели был посвящен исследованию изменения скорости РИТ тонкопленочного ниобата лития при вариации давления в камере, соотношения между газами и мощности источников плазмы. Произведено описание взаимодействия плазменного разряда с поверхностью ниобата лития – описаны элементарные акты, протекающие при взаимодействии атомов фтора и ионов аргона с приповерхностным слоем тонкой пленки ниобата лития. Приведены некоторые численные значения из литературы, а также произведены самостоятельные оценки, позволившие констатировать, что взаимодействие частиц плазмы представляет собой синергетический процесс. В ходе комплексного эксперимента были впервые представлены зависимости скорости травления тонкопленочного ниобата лития РИТ от параметров процесса и произведено сопоставление результатов с известными для объемного ниобата лития. Установлено, что в бинарной газовой смеси $SF_6 +$

Ag существует экстремум скорости РИТ в области малых содержаний гексафторида серы в общей газовой смеси, испытывающий сдвиг в область более высоких содержаний при росте давления. Дана интерпретация данной особенности с привлечением теории мономолекулярной адсорбции Ленгмюра.

В рамках второго блока модельного представления было показано теоретически и проверено экспериментально влияние скорости РИТ и дефектности кристаллической структуры на длительность индукционного периода вторичной конденсации LiF. Показано, что распыленный в ходе ионной бомбардировки нелетучий продукт реакции LiF может при определенных условиях вновь осаждаться на обрабатываемой поверхности ниобата лития. Установлено, что степень пересыщения паровой фазы LiF над поверхностью образца является движущей силой вторичной конденсации, приведена грубая численная оценка давлений насыщенного пара LiF над поверхностью образца.

Получено соотношение, показывающее, что степень пересыщения σ_{LiF} зависит от объема вакуумной камеры; плотности, молярной массы материалов, давления насыщенного пара; от геометрии обрабатываемого образца; от скорости РИТ – тем самым была показана характерная для топохимических реакций обратная связь «скорость РИТ – длительность индукционного периода». Также было показано, что σ_{LiF} зависит от коэффициента, определяющего массу продукта реакции LiF, образующегося в ходе реакции ниобата лития по приведенной схеме, что позволило в явном виде показать влияние предварительного протонного обмена на вторичную конденсацию при последующем РИТ.

Экспериментально установлено, что при травлении тонкопленочного ниобата лития во фторсодержащей плазме существуют критические скорости, превышение которых позволяет инструментально детектировать рост пористой пленки LiF на поверхности. Наличие критических скоростей не позволяет на практике непрерывно обрабатывать тонкопленочный ниобат лития с временами, превышающими длительность индукционного периода. Данный факт значительно сокращает технологические возможности вариации режима РИТ. Предложен способ искусственного увеличения длительности индукционного периода вторичной конденсации LiF в ходе РИТ с использованием предварительной модификации ниобата лития методом протонного обмена в расплаве бензойной кислоты. Замена лития на водород приводит к понижению коэффициента, характеризующего парциальное давление LiF над поверхностью ниобата лития, что сказывается на значительном увеличении характерных времен задержки вторичной конденсации. Таким образом, было показано, что предварительная обработка тонкой пленки ниобата лития в расплаве бензойной кислоты обеспечивает

повышение технологической вариативности при выборе режимов РИТ. Также в рамках эксперимента было установлено, что характерные для тонкопленочного ниобата лития длительности индукционного периода вторичной конденсации определяются его повышенной по сравнению с объемным ниобатом лития плотностью дислокаций. В рамках работы впервые проводилось сравнение дислокационных структур объемного и тонкопленочного ниобата лития.

Пятая глава содержит подробное описание опыта практического применения полученных выводов для формирования профиля каналных волноводов оптических интегральных схем. Приведены дополнительные экспериментальные данные по изучению особенностей РИТ тонкопленочного ниобата лития во фторсодержащей плазм: определение влияния параметров процесса РИТ на анизотропию травления.

В заключении сформулированы основные результаты и выводы, перспективы применения результатов исследования на практике.

Научная новизна результатов диссертационной работы. Описанные в диссертационной работе **Козлова Андрея Андреевича** исследования позволили получить ряд новых результатов, которые имеют как научный, так и практический интерес для наноэлектроники и фотоники. В частности, впервые получены новые экспериментальные данные, свидетельствующие о том, что особенности изготовления тонкопленочного ниобата лития методом управляемого скола являются причиной возникновения ряда особенностей, не характерных для объемного ниобата лития. Повышенная плотность дислокаций усложняет контроль переосаждения продукта реакции LiF в ходе РИТ на обрабатываемой поверхности, что проявляется в значительном сокращении времени задержки вторичной конденсации нелетучего продукта LiF и как результат к ускоренному росту пористой пленки LiF.

Важной с научной точки зрения является проработка модельного представления процесса РИТ тонкопленочного ниобата лития в плазме газовой смеси SF₆/Ag как топохимическую реакцию. Данное представление обладает определенным уровнем универсальности и может быть использовано для построения общей модели вторичной конденсации нелетучих продуктов реакции, образующихся при обработке материалов в газовом разряде.

Достоверность результатов и обоснованность выводов. Достоверность результатов и обоснованность выводов обеспечивается большой выборкой экспериментальных образцов и режимов, многократным проведением экспериментов с проверкой повторяемости процессов, корректной обработкой данных, анализом и сравнением полученных данных с апробированными источниками данных и статьями, многократной апробацией

результатов работы на семинарах и конференциях, а также публикацией в рецензируемых научных изданиях.

Практическая значимость результатов исследования является бесспорной, поскольку постановка цели и задач подобного исследования необходима для разработки промышленной технологии. Сделанные выводы могут быть применены во всех областях, где требуется плазменная обработка ниобата лития, обеспечивающая высокое разрешение процесса и высокое оптическое качество поверхностей: микро- и нанoeлектронике, фотонике и оптическом приборостроении.

Замечания по диссертационной работе. Следует отметить, что диссертационная работа не лишена недостатков:

1. В экспериментах параметры процесса РИТ оценивались по показаниям газовых расходомеров (поток рабочих газов), датчика-вакууметра (давление процесса), параметров электрической цепи генераторов плазмы. С точки зрения оценки параметров плазмы (плотность плазмы, температуры плазмы, степень диссоциации SF₆ и др.) полученные данные являются косвенными и не позволяют быстро перенести режимы травления на установку с другой конфигурацией и геометрией.

2. В гл. 4 в спектрах рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (рис. 47), наблюдаются пики Fe и Ni, связанные с распылением столика-держателя образца. Роль этих включений не обсуждается, тогда как при определенных энергетических условиях металлические кластеры могут стать дополнительными центрами вторичной конденсации LiF на поверхности ниобата лития.

3. В гл. 4.7.1 на рис. 56, а), как и на ряде других рисунков, полученных методом сканирующей электронной микроскопии, видно, что области, в которых по мнению автора произошла вторичная конденсация LiF представляют собой ямки. Интерпретация данного факта отсутствует в тексте диссертации.

Автореферат качественно оформлен и адекватно отражает содержание и суть диссертации. В нем представлена общая характеристика работы – показана актуальность темы, четко сформулированы цель и задачи исследования, продемонстрированы новизна исследования и положения, выносимые на защиту, подтверждена апробация результатов исследования и описаны области применения полученных результатов.

Заключение

Сделанные замечания не влияют на общее впечатление о диссертационной работе. Положительной оценки заслуживает постановка

эксперимента с использованием оригинальных методик и творческий подход к их разработке. По совокупности полученных результатов, широте применяемых методов, научной и практической значимости рассмотренных вопросов диссертация Козлова Андрея Андреевича «Физико-химические особенности кинетики реактивного ионного травления тонкопленочного ниобата лития во фторсодержащей плазме» является законченным научным исследованием. Она представляет не только научный интерес, но также будет полезной для технологов и разработчиков, которые занимаются постановкой технологических процессов плазменной обработки ниобата лития для микроэлектроники и фотоники.

В заключение, следует отметить, что диссертационная работа **Козлова Андрея Андреевича** на тему «Физико-химические особенности кинетики реактивного ионного травления тонкопленочного ниобата лития во фторсодержащей плазме» полностью соответствует требованиям п. 9-14 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 N 842 (ред. от 25.01.2024) «О порядке присуждения ученых степеней», а ее автор заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.8 «Физика конденсированного состояния».

Официальный оппонент:

Доктор физико-математических наук, профессор, главный научный сотрудник Института естественных наук и математики федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина»

/ Шур Владимир Яковлевич/

620062, Свердловская область,
г. Екатеринбург, ул. Мира, д.19.
тел. +7 912 613 48 34.

e-mail: vladimir.shur@urfu.ru

23.10.2024

Подпись Шура Владимира Яковлевича заверяю:

Я, Шур Владимир Яковлевич, даю согласие на включение своих персональных данных в документы, связанные с защитой диссертации **Козлова Андрея Андреевича** на тему «Физико-химические особенности кинетики реактивного ионного травления тонкопленочного ниобата лития во фторсодержащей плазме», и их дальнейшую обработку.

