

УТВЕРЖДАЮ

Проректор по науке и инновациям

М.Р. Филонов

2017 г.



ОТЗЫВ

Ведущей организации – Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС» – на диссертационную работу Евстафьевой Марии Васильевны «Перспективные материалы на основе наностержней оксида цинка: газофазный синтез, легирование и УФ сенсорные свойства», представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 05.27.01 – Твердотельная электроника, радиоэлектронные компоненты, микро- и нано- электроника, приборы на квантовых эффектах.

Актуальность и значимость результатов для развития соответствующей отрасли науки

1. Актуальность темы диссертации

Современная полупроводниковая индустрия развивается высокими темпами. За последние десятилетия, были созданы новые материалы, которые нашли широкое применение в производстве различных электронных устройств, таких как сенсоры, транзисторы, лазеры, светоизлучающие диоды, и солнечные батареи. Изучение квазиодномерных наноматериалов стало одним из основных направлений в науке и технологии. С уменьшением размеров появляются новые электрические, механические, химические и оптические характеристики, которые являются следствием размерных эффектов. Благодаря этому полупроводниковые квазиодномерные материалы обладают уникальными транспортными и оптическими свойствами.

Диссертационная работа Евстафьевой М.В. посвящена получению, легированию наностержней оксида цинка. Также изучена возможность применения полученных материалов в качестве чувствительных элементов УФ сенсоров. Оксид цинка является одним из наиболее перспективных широкозонных полупроводниковых материалов для

различных применений в микроэлектронике, а используемый для получения метод синтеза (химическое осаждения из газовой фазы) является простым и недорогим способом получения массивов высококачественных наностержней ZnO с хорошими оптическими и люминесцентными свойствами. В связи с этим, актуальность представленной диссертации не вызывает сомнений. Актуальными являются также результаты, связанные с исследованием УФ сенсорных характеристик оксида цинка и возможности создания дешевых, простых в изготовлении УФ сенсорных устройств.

Научная новизна полученных результатов

В работе получены новые научные результаты, среди которых можно выделить следующие:

- Продемонстрирована возможность управления формой нанокристаллов в процессе роста за счёт изменений параметров синтеза (соотношение упругости паров и температура).

- Впервые показано, что высококачественные сплошные плёнки оксида цинка могут быть получены методом химического газового осаждения из элементов путём латерального роста наностержней оксида цинка.

- Впервые при обработке наностержней ZnO в парах магния с последующим отжигом на воздухе были получены иерархические нанопроволочные структуры MgO/ZnO.

- Впервые показано, что структуры типа «ядро-оболочка» могут быть синтезированы в один этап методом химического осаждения из газовой фазы при совместном испарении цинка и магния.

- Показано, что высокотемпературный отжиг и хранение во влажной среде сенсорных структур на основе массивов наностержней ZnO, полученных в представленной работе, приводят к устойчивому увеличению резистивной УФ чувствительности.

Научная значимость полученных результатов

Научная значимость диссертации состоит в новых экспериментальных и теоретических результатах, имеющих общенаучное и практическое значение. Выявлены закономерности роста и возможности управления формой нанокристаллов оксидов металлов. В частности, экспериментально продемонстрированная возможность управления формой наностержней оксида цинка в процессе синтеза может быть использована при синтезе других одномерных наноматериалов. На основании изученных закономерностей разработан способ синтеза высококачественных текстурированных плёнок путём латерального роста упорядоченных наностержней оксида цинка. Получены

новые гибридные материалы: иерархические нанопроволочные структур MgO/ZnO , а также гетероструктуры MgO/ZnO типа ядро-оболочка, которые могут найти применение в сенсорной технике, фотовольтаике, оптоэлектронике.

Полученные в работе новые результаты по исследованию УФ сенсорных характеристик массивов наностержней оксида цинка могут служить основой для создания простых, недорогих в изготовлении сенсоров УФ излучения, предназначенных для массового применения.

Полученные результаты, выводы и рекомендации диссертации могут быть использованы научно-исследовательскими и производственными группами, которые занимаются синтезом кристаллов, разработкой и получением новых материалов, разработкой и производством приборов и устройств микро- и нанoeлектроники, сенсорной электроники, солнечной энергетики, микроэлектромеханики и др. Рекомендуется ознакомить с материалами диссертации для изучения полученных в работе результатов такие организации как ИФТТ РАН, МФТИ, МИЭТ и др.

Достоверность полученных результатов

Методики получения и исследования материалов и устройств на их основе очень подробно описаны в главе 2. Для проведения исследований привлечено большое количество методов с применением самых современных на сегодняшний день приборов и оборудования. Анализ результатов выполнен в соответствии с современными представлениями физики твердого тела и физики полупроводников. Все сделанные в работе выводы логичны и последовательно вытекают из результатов исследований. Представленные результаты докладывались и обсуждались на российских и международных конференциях и опубликованы в виде статей в рецензируемых российских и международных журналах. Поэтому достоверность полученных результатов и обоснованность выводов не вызывает сомнения.

Общая характеристика работы

Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, заключения, списка работ, опубликованных по теме диссертации, и списка использованной литературы. Диссертация изложена на 118 страницах машинописного текста, включая 63 рисунка и 2 таблицы. Первая глава представляет собой литературный обзор, посвященный особенностям получения и легирования квазиодномерных нанокристаллов и пленок оксида цинка, а также УФ сенсоры на их основе. Рассматриваются основные методы получения квазиодномерных кристаллов и пленок оксида цинка, в том числе легированных. Так же

рассмотрено влияние освещенности на фотопроводимость ZnO и применение в УФ сенсорах.

Во второй главе описаны экспериментальные методики, примененные в работе для синтеза и исследования свойств квазиодномерных кристаллов и пленок ZnO. В частности, описаны методика и установка химического газофазного осаждения из элементов массивов квазиодномерных кристаллов ZnO в двухзонном реакторе проточного типа. На базе установки синтеза предложен способ легирования квазиодномерных кристаллов ZnO парами магния, а также способ одновременного синтеза структур ядро – оболочка при одновременном испарении цинка и магния.

Описан набор методик исследования синтезированных структур – растровая электронная микроскопия с системами микроанализа и катодолюминесценции; фотолюминесцентный анализ; рентгеноструктурный анализ; спектроскопия комбинационного рассеяния света.

Приведены методики изготовления УФ сенсоров на основе одиночных наностержней и массивов ZnO и их испытаний в сухой и влажной атмосферах.

В третьей главе описан механизм «самокаталитического» роста был достигнут за счёт процесса «пар-жидкость-кристалл» (ПЖК). Исследовано влияния условий синтеза на форму наностержней оксида цинка. Предложено уравнение материального баланса для цинка, позволяющее управлять размерами и формой наностержней ZnO. Описаны структура и свойства массивов наностержней и текстурированных пленок ZnO. Структура оценивалась по изображениям СЭМ, рентгеновской дифракции, спектрам КРС и по наличию пиков ФЛ, свойственных для дефектов вакансионного типа. Исследованы электрофизические параметры полученных структур.

В четвертой главе рассмотрены структуры, полученные в результате легирования наностержней ZnO после отжига в парах Mg. Показано, что после обработки наностержней ZnO в парах Mg, в их составе присутствует значительное количество Mg, однако по данным катодолюминесценции, не происходит замещение значительного количества атомов Zn атомами Mg в кристаллической решетке ZnO. Сделан вывод, что в результате отжига в парах магния образуется структура ядро-оболочка, в центре которой – наностержень ZnO, а снаружи – аморфный оксид магния. При совместном испарении цинка и магния образуются гибридные слоистые структуры.

В пятой главе описаны исследования УФ сенсорных характеристик наностержней ZnO и сенсорных структур на основе одиночных наностержней и массивов. В случае одиночных наностержней продемонстрирован отчетливый резистивный отклик на облучение УФ светом. Для УФ сенсоров на основе массивов наностержней ZnO измерены

временные зависимости фототока при включении и выключении освещения. Показано, что отжиг структур на воздухе приводит к существенному увеличению чувствительности сенсора.

Замечания по работе

По работе имеются следующие вопросы и замечания:

1. В главе 3 предложен способ синтеза текстурированной пленки оксида цинка при латеральном разрастании наностолбчатых структур. Продемонстрирована кристалличность пленок и изменение электропроводности в результате отжига, однако при этом, не исследованы микронеоднородности структуры и состава пленки, которые могут влиять на свойства.
2. В главе 5 (рис. 5.5) приведены характерные кривые зависимости относительной электропроводности от времени засветки наностержней и плёнок ZnO при включении и выключении УФ облучения. При этом автор отмечает в случае массива наностержней наличие характерного максимума в момент включения освещения. Далее, в той же главе при аналогичных исследованиях в сухой и влажной атмосфере для массивов наностержней получены кривые (рис. 5.10), по форме характерные для пленок, т.е. характерный максимум в кривой отсутствует. Объяснения данному явлению не приведено.

Отмеченные недостатки являются второстепенными и не влияют на научную ценность, новизну, достоверность полученных в работе результатов и общую положительную оценку работы.

Заключение

Диссертационная работа М.В. Евстафьевой «Перспективные материалы на основе наностержней оксида цинка: газофазный синтез, легирование и УФ сенсорные свойства» прошла необходимую апробацию на всероссийских и международных конференциях, основные результаты опубликованы в ряде авторитетных реферируемых Российских и международных журналов, что подтверждает их достоверность. Диссертационная работа Евстафьевой М.В. представляет собой оригинальное самостоятельное исследование, выполненное на высоком научном уровне, обладающее актуальностью, научной новизной и практической значимостью. Автореферат диссертации соответствует содержанию работы.

Работа соответствует всем требованиям ВАК, предъявляемым к кандидатским диссертациям, в том числе критериям II раздела Положения о порядке присуждения ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842, а ее автор Мария Васильевна Евстафьева заслуживает присвоения ей учёной степени кандидата физико-математических наук по специальности 05.27.01 – Твердотельная электроника, радиоэлектронные компоненты, микро- и нано-электроника, приборы на квантовых эффектах

Отзыв рассмотрен на заседании кафедры материаловедения полупроводников и диэлектриков НИТУ «МИСиС» 28 марта 2017 года, протокол № 03/17 от 28 марта 2017. На заседании присутствовали: зам.зав.кафедрой, доц. Д.А. Подгорный, уч.сек., доц. И.С. Диденко, проф. В.Т. Бублик, доц. М.Д. Малинович, доц. А.В. Иржак, вед.спец. К.Д. Щербачев, инж. М.И. Воронова, доц. Н.Ю. Табачкова, доц. А.С. Быков, инж. Ф.О. Милович, вед.инж. ЦКП «Материаловедение и металлургия» Н.В. Андреев.

Адрес организации:

Российская Федерация, 119991, г. Москва, Ленинский проспект, д. 4

тел.: +7 495 955-00-32

Эл. почта: kancela@misis.ru

Веб-сайт: <http://misis.ru>

Отзыв подготовили: профессор, д.ф.-м.н. Бублик В.Т. (bublik_vt@rambler.ru)
н.с., к.ф.-м.н. К.Д. Щербачев (kirill.shcherbachev@misis.ru)

Зам.зав. кафедрой Материаловедения
полупроводников и диэлектриков
НИТУ «МИСиС», доц., к.ф.-м.н.

29.03.2017



Д.А. Подгорный