

ОТЗЫВ

официального оппонента ведущего научного сотрудника Института физики твердого тела РАН, д.ф.-м.н. Ионова Андрея Михайловича (142432 Черноголовка, ул.акад.Осипьяна 2 ИФТТ РАН; ionov@issp.ac.ru, тел. 89057481737) на диссертационную работу Седловец Дарьи Михайловны «ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ И ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ДВУМЕРНЫХ УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ ПЛЕНОК, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ГАЗОФАЗНОГО СИНТЕЗА», представленной на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 05.27.01 – твердотельная электроника, радиоэлектронные компоненты, микро- и нанoeлектроника, приборы на квантовых эффектах.

Развитие технологии современной микроэлектроники невозможно без использования новых материалов, в том числе структур сверхтонких проводящих пленок. Подобные структуры очень важны для транзисторных технологий, дисплеев, сенсоров, солнечных батарей и др. В последние годы наибольшую популярность в качестве чрезвычайно перспективного материала получили углеродсодержащие планарные структуры типа графена и металлоорганических комплексов.

В связи с этим исследования, связанные с развитием методов получения и изучением свойств сверхтонких углеродных пленок, в настоящее время бурно развиваются и являются весьма актуальными. Получение таких пленок газофазными методами является относительно молодой областью исследования. Несмотря на то, что в этой области уже накоплен обширный материал, существует ряд актуальных направлений, которые требуют дополнительных исследований. До недавнего времени, подавляющее число работ по газофазному синтезу графеновых пленок были посвящены каталитическому пиролизу углеводородов (метана, этилена, ацетилен и др.) на металлических подложках. Однако в последнее время наблюдается интерес научного сообщества к кислородсодержащим соединениям как реагентам для синтеза графена, поэтому особый интерес вызывают новые пути синтеза, в ходе которых рост графеновых пленок осуществляется непосредственно на неметаллической подложке.

Кроме того другие двумерные проводящие структуры активно исследуются научным сообществом как перспективные материалы для микроэлектроники. В связи с этим, большой интерес представляют собой проводящие двумерные полимеры полифталоцианины (ПФЦ) – уникальный класс элементоорганических соединений. Их ценные свойства обусловлены наличием в макромолекуле двумерного электронного сопряжения, аналогичного графену. Благодаря этому, ПФЦ считаются перспективным материалом для полупроводниковой техники, газовых и электрохимических сенсоров, органических светодиодов. Применение ПФЦ до настоящего времени было ограничено из-за отсутствия технологии получения тонких пленок. Кроме того, из-за невозможности получить образцы надлежащего качества, свойства тонких пленок данного полимера остаются

практически неизученными. Таким образом, на данный момент создание технологии прямого синтеза тонких плёнок ПФЦ и изучение их свойств являются актуальными задачами, как для практических приложений, так и для фундаментальных исследований.

Диссертация Седловец Д. М. посвящена синтезу и исследованию оптических, электрофизических свойств и структурных особенностей, и изучению потенциальных областей применения графеноподобных пленок и проводящих двумерных полимеров полифталоцианинов, полученных методом пиролиза паров этанола и водно-спиртовых смесей и газофазного синтеза.

Цель данной работы состояла в изучение оптических, электрофизических свойств и структурных особенностей ГПП, полученных методом пиролиза паров этанола и водно-спиртовых смесей на подложках различного типа; исследование потенциальных областей применения таких пленок; исследование структуры и свойств двумерных проводящих полимеров ПФЦ, полученных новым методом газофазного синтеза.

Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, выводов, списка публикаций и списка цитируемой литературы. Объем диссертации 123 страницы, 35 рисунков, 5 таблиц и список литературы из 182 наименований.

Во Введении обоснована актуальность темы исследования, сформулированы цели и задачи работы, методы и объекты исследования. Кратко изложено ее содержание, научная новизна, практическая ценность работы и приведены положения, выносимые на защиту.

В первой главе проводится обзор работ, посвященных получению графена и ГПП, в том числе из паров кислородсодержащих соединений. Отдельно рассмотрены способы осаждения ГПП непосредственно на неметаллических подложках. Описаны основные области применения графеновых материалов. Приведены данные о свойствах и методах получения ПФЦ. Рассмотрены результаты работ, посвященных их потенциальному использованию для практических приложений.

Во второй главе дано описание экспериментальных методов получения и анализа, исследуемых в работе пленок методами электронной микроскопии и оптической спектроскопии. Для получения пленок использовали самодельную установку с кварцевым реактором проточного типа. Проводились измерения транспортных свойств и сенсорную чувствительность пленок для различных газов.

В третьей главе приведены результаты исследований оптических и электрических свойств ГПП, полученных путем пиролиза паров этанола. Показано, что электропроводность полученных пленок возрастает с увеличением температуры синтеза, в результате чего наблюдается селективный рост тонкой пленки с высоким оптическим пропусканием на поверхности медной подложки. Изучены особенности роста ГПП непосредственно на поверхности оксида кремния со свидетельством перспективности метода осаждения прозрачных проводящих углеродных пленок из паров этанола. Определены зависимости свойств получаемых пленок от условий их синтеза: для углеродных пленок, полученных пиролизом из водно-спиртовых смесей, также закономерно уменьшение электрического сопротивления и оптической прозрачности с увеличением температуры и времени синтеза. Сопоставление оптических и электрофизических характеристик пленок свидетельствует о том, что разбавление этанола водой положительно влияет на структурное совершенство.

Обнаружено влияние состава окружающей среды на электрическое сопротивление пленок. Изучена возможность использования этого явления для создания газочувствительных элементов. Были найдены оптимальные условия осаждения пленок, обладающих максимальной чувствительностью к присутствию в атмосфере некоторых газов (водород, метан, этилен, а также пары этанола и изопропанола).

В четвертой главе описано влияние предварительного экспонирования подложки электронами на процесс последующего осаждения на ней ГПП. Рассмотрены вероятные механизмы воздействия предварительного экспонирования подложки электронами на процесс синтеза. Анализ совокупности экспериментальных результатов дает основание полагать, что основным фактором, влияющим на увеличение скорости осаждения, является встроенный заряд, формирующийся при облучении подложки электронами.

Пятая глава посвящена описанию нового метода выращивания тонких проводящих пленок ПФЦ меди непосредственно на диэлектрике. Изучены свойства полученных пленок. Показано, что полимер имеет высокую степень полимеризации и поглощает свет во всем видимом диапазоне. На основании ИК спектра пленки, путем его сравнения со спектром мономера и с учетом известной информации о колебательных модах медного ФЦ, сделаны выводы о происхождении основных линий поглощения. С помощью электронной дифракции определены тип упаковки (АА-тип) и межслоевое расстояние.

В выводах перечислены основные результаты, полученные в диссертации, и сформулированы выводы. Диссертация завершается разделом благодарности, списками публикаций автора по материалам диссертации и цитируемой литературы.

Комплексные исследования, проведенные автором диссертации с применением современных экспериментальных и расчетных методов, позволили получить целый ряд важных и интересных результатов, среди которых можно особо отметить следующие:

1. Получены новые экспериментальные результаты по взаимосвязи оптических и электрофизических свойств углеродных пленок с условиями их синтеза. Определены особенности процессов, протекающих во время газофазного синтеза в различных температурных диапазонах. Впервые продемонстрирован рост ГПП из паров этанола непосредственно на поверхности оксида кремния.
2. Впервые изучены свойства пленок, полученных из водно-спиртовых смесей, в зависимости от концентрации воды. С помощью спектроскопии комбинационного рассеяния (КР) установлено повышение степени структурного совершенства осаждаемых пленок при увеличении содержания воды в прекурсор. Установлено, что прозрачные проводящие углеродные пленки могут быть получены на диэлектриках из газовой фазы, на 70% состоящей из воды.
3. Разработан режим осаждения ГПП внутри пористых структур, который позволил впервые нанести углеродную пленку по всей глубине пор кремниевых мембран толщиной ~200 мкм.
4. Впервые обнаружено влияние предварительной обработки подложки электронным лучом на скорость синтеза ГПП, а также изучена зависимость степени структурного совершенства осаждаемой пленки от дозы предварительного экспонирования для различных диэлектрических подложек. Высказано предположение о возможном влиянии встроенного заряда,

формирующегося при облучении подложки электронами, на увеличение скорости осаждения. Впервые с помощью данного явления осуществлен селективный рост углеродных пленок.

5. Реализована новая методика газофазного синтеза двумерных проводящих полимеров ПФЦ, обладающих высокой степенью полимеризации и структурного совершенства. Впервые определен тип упаковки слоев в пленке и расстояние между слоями.

Среди достижений автора можно отметить разработанную и реализованную методику газофазного синтеза двумерных проводящих полимеров полифталоцианинов ПФЦ, обладающих высокой степенью полимеризации и структурного совершенства.

Достоверность и обоснованность полученных результатов и определяется тем, что исследования проводились с использованием комплекса современных экспериментальных методов.

По диссертации необходимо сделать несколько замечаний:

Стр.59. «Установлено, что при повышении температуры синтеза от 600°C до 750°C наблюдается уменьшение электрического сопротивления более чем на 2 порядка (рисунок 9).» Из рисунка 9 следует, что сопротивление падает с 9000 до 900 т.е. на порядок.

На стр.90 при анализе вольтамперных характеристик пленки утверждается: «таким образом, селективно выращенная предложенным способом ГПП является проводящей и, соответственно, сплошной пленкой». Выражение некорректно, так как подобная пленка может быть проводящей, но не сплошной.

Следует также отметить, что текст диссертации не свободен от сомнительных терминов и неточностей.

Стр.49 В качестве подложек использовали также: полированные пластины из кремния n-типа проводимости, легированного мышьяком, с термическим окислом толщиной 300 мкм?, ориентация поверхности (100)

Стр.50 Неясность: в тексте газ-носитель аргон нулевой марки 99.999? (правильнее высокой чистоты 5.0 или 5N), а на рисунке 3 азот?

В целом, диссертационная работа Седловец Дарьи Михайловны отличается большим объемом исследованного материала. Она выполнена на современном уровне, что определяет высокую достоверность, как полученных результатов, так и сделанных на основе их анализа выводов. Диссертация Седловец Д. М. хорошо апробирована. Вошедшие в нее работы докладывались на различных конференциях и опубликованы в ведущих физических и химических российских журналах.

Несмотря на несколько сделанных замечаний, можно дать высокую оценку диссертации по актуальности выбранной темы, объему проведенных исследований, их новизне и уровню поставленных и решенных научных задач.

Достоверность и обоснованность результатов диссертационной работы не вызывает сомнений и подтверждается результатов определяется использованием комплекса современных экспериментальных методов, согласием результатов анализа образцов

независимыми методами исследования, воспроизводимостью полученных экспериментальных данных. Результаты диссертации представляют несомненный интерес для многих специалистов, работающих в этой области.

Диссертация и автореферат Седловец Д. М. «ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ И ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ДВУМЕРНЫХ УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ ПЛЕНОК, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ГАЗОФАЗНОГО СИНТЕЗА» удовлетворяют всем требованиям, предъявляемым ВАК к кандидатским диссертациям, а также паспорту специальности 05.27.01 – твердотельная электроника, радиоэлектронные компоненты, микро- и нанoeлектроника, приборы на квантовых эффектах, по пункту 1, а ее автор, Седловец Дарья Михайловна, безусловно, заслуживает присвоения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности по специальности 05.27.01 – твердотельная электроника, радиоэлектронные компоненты, микро- и нанoeлектроника, приборы на квантовых эффектах.

Ведущий научный сотрудник
Института физики твердого тела РАН
доктор физ.-мат. наук

29.11.2016

Подпись в.н.с. д.ф.-м.н. А. М. Ионова
УДОСТОВЕРЯЮ

Ионов А. М.

Ученый секретарь
Института физики твердого тела РАН
доктор физ.-мат. наук



Абросимова Г. Е.