

## ОТЗЫВ

официального оппонента

на диссертацию **Седловец Дарьи Михайловны**

“Исследование электрических и оптических свойств двумерных углеродсодержащих плёнок, полученных методом газофазного синтеза”, представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 05.27.01 – твердотельная электроника, радиоэлектронные компоненты, микро- и наноэлектроника, приборы на квантовых эффектах

Диссертационная работа Седловец Дарьи Михайловны посвящена в основном получению и исследованию углеродных графеноподобных пленок. Такие пленки представляются перспективными в качестве компонентов транзисторов, дисплеев, сенсоров и/или солнечных батарей.

Получение графеноподобных пленок газофазными методами является относительно новым направлением. До недавнего времени, подавляющее число работ по газофазному синтезу графеновых пленок были посвящены каталитическому пиролизу углеводородов (метана, этилена, ацетилена и др.) на металлических подложках (Cu, Ni, реже Fe). Однако в последнее время наблюдается интерес к кислородсодержащим углеродным соединениям как прекурсорам для синтеза графена. В этом смысле рецензируемая работа представляется современной и актуальной. Правильный выбор источника углерода – этиловый спирт и его смеси с водой – позволил автору получить проводящие прозрачные графеноподобные пленки, которые по своим свойствам близки к лучшим образцам, описанным в открытой литературе.

Диссертационная работа Седловец Д. М. состоит из введения, пяти глав, выводов, списка опубликованных работ из 21 наименования и списка цитируемой литературы из 182 наименований. Диссертация изложена на 123 страницах печатного текста и включает 35 рисунков и 5 таблиц.

**В первой главе** представлен обзор работ, посвященных получению графена и графеноподобных пленок. Рассмотрены способы осаждения ГПП на неметаллические подложки. Описаны примеры применения или возможного применения графеновых

материалов. Приведены данные о свойствах и методах получения полифталоцианинов (ПФЦ).

**Во второй главе** дано описание экспериментальных методов получения и анализа исследуемых в работе пленок.

Для получения пленок использовали установку с кварцевым реактором проточного типа. Осаждение проводили при пониженном давлении в токе инертного газа-носителя. В качестве источника углерода использовали этиловый спирт или смесь спирта с водой. В качестве подложек для синтеза использовали медную фольгу, кварц, окисленный кремний и сапфир. Синтез пленок, которые образовывались в ходе реакции паров пиromеллитового тетранитрила с медью, проводили в вертикальном кварцевом реакторе при пониженном давлении.

Величину оптического пропускания полученных образцов измеряли на приборе Specord 50. ИК спектры газообразных продуктов реакции записывали на приборе Specord M82. КР спектры пленок записывали с помощью прибора Bruker Senterra micro-Raman system. Электронно-микроскопические исследования выполняли на приборах JEOL JEM 2000FX и Zeiss Evo 50. Измерения электрического сопротивления проводили с помощью 4-х зондового метода.

Для предварительного экспонирования образцов пучком электронов энергией 5 кэВ использовался лабораторный литограф на основе растрового электронного микроскопа (РЭМ) ZEISS Evo 50.

**В третьей главе** приведены результаты исследований оптических и электрических свойств ГПП, полученных путем пиролиза паров этанола при пониженном давлении в интервале температур 600-950°C. Показано, что электропроводность полученных пленок возрастает с увеличением температуры синтеза. Установлено, что в интервале 600-750°C происходит каталитический пиролиз паров этанола, в результате чего наблюдается рост тонкой пленки с оптическим пропусканием 95% на поверхности медной подложки. При более высокой температуре синтеза осаждение углерода происходит как на медной фольге, так и на неметаллических поверхностях. Толщина пленки с оптическим пропусканием 95% составляет 1 нм.

Изучены особенности роста ГПП непосредственно на поверхности оксида кремния. Осаждаемые пленки имеют величину оптического пропускания более 90% и обладают электрическим сопротивлением 5-40 кОм/кв.

Установлено, что для углеродных пленок, полученных пиролизом из водно-спиртовых смесей, также наблюдается 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 получаемых пленок.

Изучен влияние состава окружающей среды на электрическое сопротивление пленок. Были найдены оптимальные условия осаждения пленок, обладающих максимальной чувствительностью к присутствию в атмосфере некоторых газов (водород, метан, этилен, а также пары этанола и изопропанола). Показано, что пленки, полученные при 900°C на кварцевых подложках, обладают избирательной чувствительностью карами этанола. Были изучены возможности увеличения чувствительности пленок за счет обработки азотной кислотой, облучения УФ светом и высокотемпературного отжига в водороде. Установлено, что после обработки пленки УФ светом ее чувствительность возрастала примерно на 50%.

Далее, была разработана методика синтеза ГПП в режиме резких перепадов давления, которая позволила формировать графеноподобное покрытие на внутренней поверхности пор кремниевых мембран. Нанопористые кремниевые структуры с графеноподобным покрытием внутри пор имели сопротивление на 2-3 порядка меньшее, чем структуры без такого покрытия, что кажется удивительным, поскольку ГПП, выращенные непосредственно на поверхности оксида кремния, обладают достаточно высоким электрическим сопротивлением.

**В четвертой главе** описано влияние предварительного экспонирования подложки электронами на процесс последующего осаждения на ней ГПП. Обнаружено, что скорость роста углеродных пленок на облученных участках выше, чем на остальной поверхности. Этот факт представляет интерес для различных практических приложений, т.к. делает возможным селективное осаждение ГПП с целью создания микроструктур из ГПП без использования полного процесса литографии после синтеза. Обнаружено также влияние дозы предварительного облучения подложки электронным пучком на свойства осаждаемых пленок.

Рассмотрены вероятные механизмы воздействия предварительного экспонирования подложки электронами на процесс синтеза. В результате Седловец Д. М. посчитала, что основным фактором, влияющим на увеличение скорости

осаждения, является встроенный заряд, формирующийся при облучении подложки электронами.

**В пятой главе** описан метод выращивания тонких проводящих пленок, образующиеся CVD процессе с участием паров пиromеллитового тетранитрила (ПМТН). В качестве подложки использовали электрополированную медную фольгу, а также тонкие (2-20 нм) слои Cu, напыленные на пластины из кварца, окисленного кремния или KBr. Изучены некоторые свойства полученных пленок.

И, наконец, в разделе **выводы** суммированы результаты проведенных исследований.

По тексту диссертации имеется несколько замечаний:

1. Из текста диссертации остается непонятным, диссертант сама придумала схему 1 или все-таки схема 1 взята из литературы.

2. Хорошо, что в диссертации есть «Перечень условных обозначений». Но не все обозначения можно считать общепринятыми. На мой взгляд кажется странным волновое число обозначать буквой  $\omega$  вместо общепринятого  $v$ . В этом перечне хотелось бы видеть сокращения и их расшифровку, чтобы не искать по всему тексту место, где это сокращение впервые встречается.

3. Глава 5 кажется началом новой диссертации, а не завершением настоящей.

Несмотря на сделанные замечания следует отметить, что диссертационная работа Седловец Д. М. написана понятным языком, текст сопровождается большим количеством таблиц и рисунков, и позволяет сделать вывод о том, что поставленные цели и задачи решены на высоком уровне с использованием современного оборудования, а полученные результаты являются новыми и представляют интерес как в научном, так и в практическом плане. Автореферат диссертации полностью соответствует основным положениям, изложенным в диссертации. Материалы исследований освещены в реферируемых журналах и доложены на конференциях, что подтверждает их достоверность.

В целом следует отметить что, диссертация Седловец Д. М. “Исследование электрических и оптических свойств двумерных углеродсодержащих плёнок, полученных методом газофазного синтеза” является законченной научно-квалификационной работой, выполненной на высоком научном уровне. Работа Седловец Д. М. полностью соответствует критериям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, установленным п. 9 “Положения о порядке присуждения ученых

степеней”, утвержденного постановлением правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842. В диссертации изложены новые научно обоснованные технологические решения, имеющие существенное значение для развития микроэлектроники, а её автор, Седловец Дарья Михайловна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 05.27.01 – «твердотельная электроника, радиоэлектронные компоненты, микро- и наноэлектроника, приборы на квантовых эффектах».

## Официальный оппонент

Шульга Юрий Макарович

кандидат хим. наук, ведущий научный сотрудник Национального исследовательского технологического университета «МИСиС»

11 ноября 2016 г.

**Адрес:** 119991, Москва, Ленинский пр-т, 4, НИТУ «МИСиС».

Телефон: 8 (495) 638-46-78

e-mail: yshulga@gmail.com

Подпись Шульги Юрия Макаровича

УДОСТОВЕРЯЮ