

УТВЕРЖДАЮ:

Директор департамента науки

СПбГЭТУ «ЛЭТИ»

проф. В.В.Лучинин



О Т З Ы В

ведущей организации – Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина)» на диссертационную работу «Структура и свойства пористых оксидных пленок, модифицированных углеродом» Сахарова Юрия Владимировича на соискание ученой степени доктора технических наук по специальности 01.04.04 – физическая электроника

Диссертация Сахарова Ю.В. на тему «Структура и свойства пористых оксидных пленок, модифицированных углеродом» посвящена разработке синтеза пористых оксидных пленок путем их модификации углеродом, а также в установлении связей между уровнем модификации пленок и их структурой, параметрами пористости, электрическими, оптическими и механическими свойствами.

Актуальность темы

Современный этап развития общества характеризуется стремительными темпами обновления техники и технологий, что заставляет исследователей вести поиск новых полифункциональных материалов для расширения существующей электронной компонентной базы. Одними из таких материалов выступают пористые пленки неорганических оксидных диэлектриков, что объясняется перспективностью их применения во многих сферах микро- и нанoeлектроники, фотоники, оптоэлектроники, водородной энергетике. Обширное сочетание управляемых электрофизических и оптических свойств таких пленок позволяет

использовать их в качестве изоляционных материалов с низкой диэлектрической проницаемостью, просветляющих и антиотражающих покрытий, волноводов и интерференционных фильтров, активных слоев газочувствительных датчиков, датчиков влажности, исходных материалов для получения наномембран и фильтров, протонообменных мембран.

Большинство существующих способов получения пористых пленок неорганических диэлектриков являются электрохимическими, основанными на локальном травлении, в результате чего в сформированных порах могут оставаться продукты реакции. Кроме того данные методы не имеют универсальности и могут быть использованы лишь для узкого спектра материалов. Широко распространенные альтернативные методы формирования пористых оксидных неорганических диэлектриков, к примеру золь-гель или темплатный синтез, также лишены универсальности, имеют низкую воспроизводимость и сложны при изготовлении ультратонких пленок. Кроме того все перечисленные способы имеют сложности при встраивании их в стандартные технологические процессы, ограничения в гибкости процесса и получении пленок с заданными параметрами пористости. В связи с этим необходимы поиски новых способов получения пористых материалов, отличающихся своей простотой, универсальностью, гибкостью в получении пленок с заданными параметрами пористости, электрическими, оптическими и механическими свойствами. Поэтому диссертационное исследование Ю.В. Сахарова является **актуальным**.

Цель работы заключалась в разработке физико-химических основ синтеза пористых пленок оксидных диэлектриков путем их модификации углеродом в плазме тлеющего разряда, создаваемого магнетронным источником; установлении связей между уровнем модификации углеродом и их структурой, составом, параметрами пористости, электрической формовки, электрическими, оптическими и механическими свойствами; оценке универсальности механизма влияния углерода на вышеперечисленные свойства оксидных диэлектрических пленок широко применяемых при изготовлении приборов и устройств микро- и наноэлектроники.

Для достижения поставленной цели был выявлен механизм влияния углерода на структуру и состав пленок оксидных диэлектриков, разработана модель пористой структуры, установлены связи между уровнем модификации углеродом и их структурой, составом, параметрами пористости, электрической

формовки, электрическими, оптическими и механическими свойствами; оценена универсальность выявленного механизма влияния углерода, а также степень его трансформации ко всему спектру оксидных диэлектриков, формируемых в плазме тлеющего разряда.

Научная новизна заключается в установлении механизма влияния углерода в плазме тлеющего разряда на структуру, состав, параметры пористости, электрическую формовку, электрические, оптические и механические свойства тонких оксидных пленок. Понимание механизма самоорганизации и его влияния на свойства и структуру тонких оксидных пленок расширяет существующие представления о механизмах формирования пористых материалов в условиях вакуума, а также дает уникальную возможность точного прогнозирования вышеперечисленных свойств и структуры получаемых оксидных пленок с развитой пористой структурой. Кроме того, установленная роль углерода в процессе электрической формовки, позволяет получить новые фундаментальные знания о природе процессов протекающих в тонких слоях диэлектрика в условиях сильных электрических полей.

Практическая значимость

Разработанные физико-химические основы синтеза пористых пленок в вакуумных условиях с возможностью варьирования параметров пористости в широких пределах позволяет получать пленки оксидных диэлектриков толщиной от 40 до 400 нм с заданными параметрами пористости, а соответственно электрическими, оптическими и механическими свойствами. Такое обширное сочетание управляемых свойств таких пленок позволяет внедрять их в реальное производство в качестве: изоляционных материалов с низкой диэлектрической проницаемостью, просветляющих и антиотражающих покрытий, волноводов и интерференционных фильтров, активных слоев газочувствительных датчиков, датчиков влажности, исходных материалов для получения наномембран и фильтров, протонообменных мембран.

Предложенные подходы и технические решения защищены патентами и внедрены в производственную и научную сферу, что подтверждается актами внедрения.

Научные положения, выносимые на защиту, полностью отражают научную новизну и практическую значимость и имеют хорошую доказательную базу.

Достоверность результатов исследований, положений и выводов, представленных в диссертации, обусловлена корреляцией результатов теоретических и экспериментальных исследований с данными известных работ других авторов по аналогичной и смежной тематике; применением современного диагностического и измерительного оборудования, поверенного в установленном порядке; совпадением экспериментальных результатов, полученных на различном оборудовании с применением разных методик; сходимостью результатов моделирования с экспериментальными данными; сходимостью результатов косвенных экспериментов с визуальными данными (микрофотографии); значительным объемом хорошо воспроизводимых экспериментальных исследований, выполненных с привлечением комплекса современных физико-химических методов исследования на аттестованном оборудовании, статистически значимым объемом экспериментальных данных; близостью значений выборочной и генеральной дисперсии экспериментальных данных; апробацией теоретических и экспериментальных результатов на конференциях, семинарах; публикацией статей в рецензируемых журналах; наличием патентов; внедрением результатов работы в промышленное производство.

Выводы и рекомендации, сформулированные автором, теоретически обоснованы и не вызывают сомнений. Научные результаты не противоречат существующим научным представлениям, одновременно дополняя их.

Личный вклад автора заключался в планировании экспериментов, приготовлении экспериментальных образцов, проведении экспериментов, выполнении большей части измерений, обработке результатов экспериментов, анализе, сопоставлении, интерпретации и обобщении полученных экспериментальных результатов, построении гипотез и их доказательстве, формулировке расширенных научных выводов, их представлении в форме патентов, научных статей и докладов.

Автором впервые предложен и реализован новый метод формирования пористой структуры тонких оксидных пленок в вакуумных условиях путем их модификации углеродом в плазме тлеющего разряда, сформулирована и экспериментально доказана гипотеза, объясняющая механизм протекающих процессов, проведены исследования состава, структуры, электрических, оптических и механических свойств полученных пористых пленок, доказана

универсальность механизма воздействия углерода на структуру и свойства оксидных пленок, формируемых в плазме тлеющего разряда.

Содержание диссертации

Диссертация изложена на 304 страницах, состоит из введения, 6 глав, обобщенных выводов по диссертационной работе и списка цитируемой литературы, содержит 121 рисунок, 4 таблицы и 10 приложений. Список литературы состоит из 57 наименований авторских публикаций и 266 наименований цитируемой литературы

Во **введении** изложена актуальность разработки и исследования пористых материалов, их практическая и теоретическая значимость для микро- и нанoeлектроники, научные положения, выносимые на защиту, личный вклад автора, степень достоверности результатов, апробация работы, публикации, а так же структура и объем диссертации.

В **первой главе** рассматриваются общие вопросы пористости, технологии изготовления нанопористых материалов, структуры и строения пористых материалов, их основных параметров, классификации и основных моделей пористых материалов.

Показано, что существующие технологии изготовления нанопористых материалов имеют сложности при встраивании их в стандартные технологические процессы, ограничения в гибкости процесса и получении пленок с заданными параметрами пористости.

В конце главы приводится краткое обобщение и формулировка цели диссертационного исследования.

Вторая глава посвящена описанию технологии изготовления экспериментальных образцов, исследованию их структуры и состава. Показано, что введение углерода в процессе формирования оксидных диэлектрических пленок в плазме тлеющего разряда значительно изменяет их морфологию и структуру: увеличивается шероховатость поверхности пленок как в микро-, так и в макромасштабе. В микромасштабе образуется пористая структура, состоящая из пористого и барьерного слоев. При этом пористый слой можно представить в виде плотной упаковки стержней с различными координационными числами. Параметры пористой структуры, в частности диаметр пор и толщина пористого слоя, зависят как от уровня модификации диэлектрика углеродом, так и от технологических факторов.

Наличие пористой структуры приводит к частичному осаждению материала верхнего электрода внутрь пор, что изменяет распределение электрического поля в диэлектрике. При этом модификация оксидных пленок углеродом практически не оказывает никакого влияния на состав диэлектрика.

Основной причиной произошедших изменений – протекание химической реакции углерода с кислородом, с образованием летучих соединений, приводящих к разрыхлению пленки и формированию на ее поверхности развитой пористой структуры.

В конце главы приводятся основные выводы по главе.

Третья глава посвящена исследованию электрических свойств диэлектрических пленок TiO_2 , SiO_2 , Ta_2O_5 , Nb_2O_5 , модифицированных углеродом, с учетом процессов адсорбции и десорбции воды.

Введение углерода в процессе формирования оксидных диэлектрических пленок способствует образованию пористой структуры, что приводит к изменению их электрических свойств: уменьшению диэлектрической проницаемости в 1,6–2 раза, тангенса угла диэлектрических потерь в 3–5 раз, проводимости в 5–10 раз, электрической прочности в 4–10 раз, а также к изменению механизма электропроводности. На основе экспериментальных данных проводится доказательство в пользу прыжкового механизма электропроводности (механизм Мотта). Снижение электропроводности объясняется образованием обедненных областей вокруг пор. Основной причиной образования обедненных областей является захват носителей заряда ловушками на поверхности пор.

Выявлено существование в пленках капиллярного эффекта, что приводит к значительному изменению электрических свойств структуры металл – диэлектрик – металл (МДМ) при относительной влажности более 70 %. Также обнаружено смещение на 5–10 °С в низкотемпературную область температуры фазового перехода лед – вода.

В главе также приводится статистическая обработка экспериментальных данных, которая показала, что модификация пленок углеродом приводит к улучшению воспроизводимости удельной емкости, тангенса угла диэлектрических потерь, при этом их частотные распределения приближаются к нормальным. Для статистического анализа применялась выборка из 480 образцов, имеющих одинаковый уровень модификации. Для модифицированных и

немодифицированных образцов значения генеральной и выборочной дисперсии имели близкие значения, следовательно, изученные свойства и полученные выводы могут быть применены ко всей совокупности с высокой степенью достоверности.

В конце главы приводятся основные выводы по главе.

В четвертой главе приводится исследования процесса электрической формовки диэлектрических пленок TiO_2 , SiO_2 , Ta_2O_5 , Nb_2O_5 , модифицированных углеродом.

Показано, что наличие пористой структуру оксидного диэлектрика приводит к изменению кинетики процесса электрической формовки, что в свою очередь приводит к увеличению плотности эмиссионного тока в 5–15 раз с формованных МДМ-структур, ускорению процесса электрической формовки, снижению деградационных процессов, приводящих к ухудшению эмиссионного тока в процессе работы.

Выявлено, что локальность электрического поля формируется за счет усиления электрического поля в самих порах в совокупности с локальным уменьшением толщины за счет «провисания» пленки верхнего электрода вглубь пор, вследствие чего в формованных структурах с пористым диэлектриком происходит снижение влияния «эффекта площади».

В главе приводится моделирование распределения электрических полей в формованных каналах, доказывающее обоснованность выдвинутых гипотез.

В конце главы приводятся основные выводы по главе.

Пятая глава посвящена оптических и механических свойств диэлектрических пленок TiO_2 , SiO_2 , Ta_2O_5 , Nb_2O_5 , модифицированных углеродом. Показано, что наличие пористой структуру оксидного диэлектрика, вследствие его модификации углеродом приводит к уменьшению оптической щели Тауца на 5–7 %, уменьшению показателя преломления, снижению механических напряжений в 1,5–2 раза, снижению микротвердости и модуля Юнга в 1,2–1,4 раза, адгезии в 1,5–1,8 раза и износостойкости в 1,5–2 раза. Уменьшение оптической щели Тауца обусловлено образованием дополнительных энергетических уровней (ловушек), существование которых было доказано во второй главе.

Шестая глава посвящена практическому применению пористых оксидных пленок, модифицированных углеродом, в устройствах микро- и нанoeлектроники.

Показана применимость пористых оксидных пленок, модифицированных углеродом в качестве: активного слоя МДМ-катода, активного элемента датчика влажности и углеводородов, просветляющих покрытий, трековых мембран для фильтров обратного осмоса, активных слоев мемристорных структур, для создания рентгенооптических элементов, используемых для фокусировки и коллимации рентгеновского излучения, формирования рентгеновских микронзондов и конденсоров.

В конце главы приводятся основные выводы по главе.

В заключении приводятся **выводы по диссертационной работе**, в которых подводится обобщенный итог и дается заключение о реализации поставленной цели и задач диссертационного исследования.

Список литературы состоит из 57 наименований авторских публикаций и 266 наименований цитируемой литературы, что является достаточным для представления о степени разработанности темы исследования и вкладе автора в развитие этих исследований.

Исследования, изложенные в диссертационной работе Сахарова Ю.В. **соответствует паспорту специальности 01.04.04 «Физическая электроника»**, а именно пунктам: 1 – Эмиссионная электроника, включая процессы на поверхности, определяющие явления эмиссии, эмиссионную спектроскопию и все виды эмиссии заряженных частиц; 4 – Физические явления в твердотельных микро- и наноструктурах, молекулярных структурах и кластерах; проводящих, полупроводниковых и тонких диэлектрических пленках и покрытиях; 6 – Изучение физических основ плазменных и лучевых (пучковых) технологий, в том числе модификации свойств поверхности, нанесение тонких пленок и пленочных структур.

Автореферат диссертации изложен на 40 страницах, содержит 18 рисунков, 1 таблицу и список из 6 докладов на международных конференциях индексируемых базами данных Scopus, 6 патентов, 1 монографии и 16 публикаций по теме диссертации в российских научных журналах и журналах, входящих в международные базы данных, рекомендованные ВАК. **Автореферат полностью отражает содержание диссертации** и дает полное представление о научной новизне, практической значимости, актуальности исследования, личному вкладу, достоверности и значимости научных результатов.

Замечания по диссертационной работе

1. При обосновании актуальности темы работы, на наш взгляд, недостаточно полно отражены причины выбора разрабатываемых пористых оксидных материалов.
2. Из текста диссертации осталось неясным, как зависят структура и фазовый состав получаемого пористого материала (стержни являются кристаллическими ли аморфными, оксид кремния стехиометрический или нет и т.п.).
3. Остается не ясным механизм роста таких слоев, причины формирования рельефа у стержней (какова движущая сила самосборки), роль углерода как порогенного материала.
4. Неудачно в работе используется понятие «напыление». В научно-технической литературе понятие «напыление» иногда используется как устоявшийся, но встречает резкие возражения у многих физико-химиков (слои формируются не из пыли).
5. Поскольку перед измерением образцы некоторое время находились на воздухе, то возникают сомнения, насколько достоверны данные емкостной порометрии, т.к. после пребывания на воздухе самые малые поры могут быть заполнены влагой воздуха за счет капиллярных явлений. Тогда распределение пор по размерам может оказаться ошибочным.

В целом, отмеченные недостатки не снижают общего положительного мнения о диссертационной работе, которая представляет собой законченное научное исследование, содержащее решения актуальных научно-технических задач, имеющих новизну и практическую значимость.

Заключение

По актуальности, научной новизне, теоретической и практической значимости, достоверности полученных результатов и обоснованности выводов диссертация Сахарова Юрия Владимировича на тему «Структура и свойства пористых оксидных пленок, модифицированных углеродом» соответствует требованиям пункта 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 г. № 842, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени доктора наук,

рекомендуется к защите на соискание ученой степени доктора технических наук по специальности 01.04.04 – физическая электроника.

Заключение принято на заседании кафедры микро- и нанoeлектроники 05.02.2019.

Присутствовало на заседании 44 чел. Результаты голосования: «за» - 44 чел., «против» - 0 чел., «воздержалось» - 0 чел., протокол № 01/19 от 05.02.2019 г.

Зам. зав. кафедрой микро- и нанoeлектроники
по научной работе, профессор
СПбГЭТУ «ЛЭТИ», д.ф.-м.н.

В. А. Мошников

Секретарь
доцент кафедры микро- и нанoeлектроники,
к.ф.-м.н., доцент

О.А. Александрова

Заместитель заведующего кафедрой по научной работе, профессор, д.ф.-м.н. Мошников Вячеслав Алексеевич (Вячеслав Мошников vamoshnikov@mail.ru) и доцент Александрова Ольга Анатольевна (Ольга Александрова oaaleksandrova@gmail.com) – сотрудники кафедры микро- и нанoeлектроники Санкт-Петербургского государственного электротехнического университета им. В.И.Ульянова (Ленина). ул. Проф. Попова, д.5, 197376.

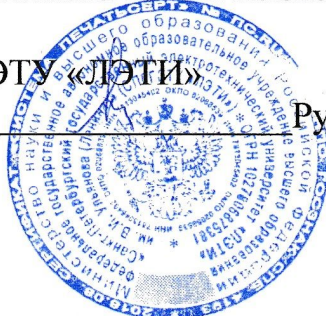
Раб. Телефон +7 – (812) – 234-31-64.

Подписи руки Мошникова В.А. и Александровой О.А. удостоверяю

Начальник ОДС

ФГАОУ ВО СПбГЭТУ «ЛЭТИ»

к.э.н. _____



Русяева Т.Л.

МП