

"УТВЕРЖДАЮ"

Вр.и.о. директора Института химии  
и химической технологии СО РАН,



Н.В.Чесноков

" 25 " сентября 2014 г.

## ОТЗЫВ

ведущей организации на диссертационную работу Тамбасова Игоря Анатольевича «Тонкие  $In_2O_3$ ,  $Fe-In_2O_3$  и  $Fe_3O_4-ZnO$  пленки, полученные твердофазными реакциями: структурные, оптические, электрические и магнитные свойства», представленной на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния

Диссертационная работа И.А.Тамбасова посвящена вопросам синтеза и исследованию свойств прозрачных проводящих материалов для полупроводниковой техники в виде тонких пленок на поверхности подложки. Прозрачные проводящие оксиды и прозрачные проводящие магнитные оксиды являются одним из перспективных и востребованных классов полупроводниковых материалов, которые используются или могут быть использованы в оптоэлектронике, солнечной энергетике, магнитооптике, микроэлектронике и/или спинтронике. Создание недорогих методов синтеза таких материалов в достаточно мягких температурных условиях решает определенные технологические проблемы получения однородных покрытий с заданными свойствами на полимерных пленках и открывает возможность создания полупроводниковых устройств на их основе. Разработка физико-химические подходов, которые можно использовать для разработки новых недорогих и низкотемпературных технологий синтеза прозрачных проводящих оксидов и прозрачных проводящих магнитных оксидов, является весьма перспективной и актуальной задачей в материаловедении и физике

полупроводников. Соответственно, и диссертационная работа, посвященная синтезу и изучению структурных, электронных, оптических и магнитных свойств тонких  $In_2O_3$ ,  $Fe-In_2O_3$  и  $Fe_3O_4-ZnO$  пленок, полученных твердофазными реакциями, является актуальной.

Диссертация изложена на 116 стр. машинописного текста, включая 54 рисунка и 4 таблицы, и состоит из введения (7 стр.), обзора литературы на 43 стр., и 4 глав посвященных изложению экспериментальных результатов на 43 стр., пяти основных выводов и списка использованных литературных источников (148 наименований).

Литературный обзор посвящен существующим методам синтеза и исследования физических свойств тонких прозрачных проводящих оксидных пленок. По результатам обзора литературы достаточно полно сформулированы проблемы и задачи данной области научных исследований. Упоминается также о формулировке целей и задач диссертационной работы, но они, к сожалению, не приведены.

И.А.Тамбасов использует в работе широкий набор современных методов исследования структурных, оптических, электрических и магнитных свойств. Корректность выполненных с их применением исследований, и достоверность полученных экспериментальных результатов не вызывает возражений.

Для синтеза оксидных гомогенных и композитных материалов автором использован метод автоволнового окисления предварительно нанесенных в вакууме металлических покрытий. И.А.Тамбасовым осуществлен синтез тонких пленок на основе  $In_2O_3$ , проведены исследования их физических свойств и определены оптимальные условия синтеза, который реализуется в низком вакууме (от 1.5 до 0.5 Торр). Предложен механизм реакции автоволнового окисления тонких пленок индия. Представлен сравнительный анализ оптических и электронных свойств полученных автором пленок оксида индия по сравнению таковыми, полученными другими исследователями и другими методами. Приведенный сравнительный анализ оптоэлектронных свойств позволяет оценить преимущества автоволнового твердофазного окисления относительно традиционно используемых методов синтеза оксида индия. Обсуждение результатов проведено на уровне современных научных представлений.

Отдельную главу диссертационной работы занимают исследования влияния температуры и фотооблучения на оптоэлектронные свойства пленок оксида индия, полученных автоволновым окислением. Было продемонстрировано, что фотооблучение приводит к уменьшению электрического сопротивления и коэффициента пропускания в среднем инфракрасном диапазоне. Также была показана сходная релаксация этих параметров. Важным вкладом, впервые обнаруженным автором, является физическое явление – обратимый индуцированный при помощи ультрафиолетового облучения переход металл-полупроводник, который наблюдается в тонких пленках оксида индия. Данный переход происходит при низких температурах в облученных ультрафиолетовым светом пленках оксида индия. С другой стороны, когда облученные ультрафиолетовым светом пленки оксида индия подвергались выдержке на воздухе, переход не наблюдался. И.А.Тамбасов предлагает ответственный механизм, делается предположение, что фотооблучение приводит к увеличению дефектности пленки оксида индия и, следовательно, образованию новых кислородных вакансий. А выдержка пленки оксида индия на воздухе приводит к обратному процессу – диффузии кислорода в тонкую пленку оксида индия и уменьшению количества кислородных вакансий. Стоит отметить, прикладную ценность этих исследований, в том числе для газовой сенсорики.

Соискателем успешно, впервые, синтезированы композитные  $Fe-In_2O_3$  тонкие пленки, которые обладают высокой намагниченностью при комнатной температуре. Также получены композитные  $Fe_3O_4-ZnO$  пленки. Приведены результаты исследований структурных и магнитных свойств полученных тонких композитных пленок. Определены структурные особенности, которые являются ответственными за магнитные свойства композитных пленок. Таким образом, показано что выбранный подход к твёрдофазному синтезу (автоволновое окисление тонких металлических пленок в низком вакууме) можно использовать для синтеза широкого круга материалов в том числе прозрачных проводящих оксидных пленок с магнитными включениями.

И.А.Тамбасовым представлена интересная, детально проработанная

экспериментальная работа. Достоверность и корректность представленных результатов не вызывает сомнений. Сделанные выводы обоснованы. Автореферат вполне отражает содержание диссертационной работы. Результаты достаточно полно опубликованы в реферируемых изданиях, прошли апробацию на всероссийских и международных конференциях. По диссертационной работе имеются следующие замечания:

1) Соискатель не дает объяснения, почему напыление индия в низком вакууме (1,5 Торр) приводит к образованию металлических покрытий с небольшой примесью оксида, тогда как быстрый нагрев подложки с осажденным металлом в более высоком вакууме (0,5 Торр) приводит к его полному окислению. Не представлены балансовые и термодинамические расчеты. Достаточно ли кислорода в камере для окисления индия? Если – да, то после «выжигания» кислорода вакуум должен ощутимо улучшиться. Наблюдался ли такой эффект? По термитным реакциям таких вопросов не возникает – там ясен источник кислорода.

2) Непонятен способ нагрева подложки и инициации автоволнового окисления (в работе данные отсутствуют). Почему окисление при равномерном нагреве подложки идет слева направо, а не наоборот, или, например, снизу вверх? Не прописано в методике.

3) Соискатель утверждает, что «фронту реакции предшествует фронт плавления» индия (рис.44 с.85 диссертации). Но если существует расплавленная зона, то реакция не является твердофазной, тогда уже будут другие скорости диффузии и массообмена.

4) Непонятно как получена приводимая автором температура иницирования реакции (180°C) при общем скоростном нагреве подложки до 250°C. Нет данных по температуре реакционной зоны, напрямую связанной со скоростью реакции. Вызывает тревогу неконтролируемый рост температуры на фронте реакции. Экспериментальных данных или оценки, сколько действительно теплоты выделяется на фронте автоволнового окисления не приводится. Кроме этого, указывается, что реакция автоволнового окисления является

экзотермической, однако термодинамические или экспериментальные данные (например, термического дифференциального анализа) не приводятся.

5) Тамбасов И.А. предлагает механизм, при котором кислород покидает оксид индия при фотооблучении (фотовосстановление) и диффундирует по кислородным вакансиям при выдержке на воздухе. Однако в диссертационной работе не представлены данные о концентрации кислорода по толщине пленки оксида индия после фотооблучения и после выдержке на воздухе, соответственно. Низкая скорость релаксации дает возможность проведения таких измерений. Поэтому предложенный механизм является ещё экспериментально не подтвержденным.

6) Возникает ряд вопросов по оформлению работы. Прежде всего, вызывает недоумение количество грамматических и стилистических ошибок. Цели и задачи исследования по результатам обзора литературы не сформулированы – не приведены! – только упоминается что они есть. Кроме того, на рисунках температура показана в основном в градусах Цельсия, а по тексту используются кельвины, что затрудняет восприятие. Для научной работы следует использовать одинаковые единицы измерений. Большое количество используемых автором жаргонных выражений и не вполне точных техницизмов: например, «поверхностная морфология», «термическое напыление», «ширина интенсивности». «Рост фазы происходит диффузией кислорода» (лимитируется?) (С.70 диссертации). И множество других досадных неточностей, затрудняющих восприятие.

Отмеченные недостатки диссертационной работы не меняют общей положительной оценки работы, не умаляют ее научных достоинств и высокой практической значимости. Диссертация И.А.Тамбасова представляет собой законченную самостоятельную научную работу на актуальную тему, содержащую большой экспериментальный материал и теоретические проработки значительной научной новизны и практической значимости.

Разработанная низкотемпературная технология получения тонких  $\text{In}_2\text{O}_3$  пленок позволяет снизить температуру до возможности синтеза пленок на термочувствительные подложки, например, на подложки из полиэтилентерефталата.

Предложенная технология может быть использована для синтеза других металлооксидных полупроводниковых тонких пленок. Кроме того, для реализации представленной технологии синтеза требуется относительно недорогое технологическое оборудование. Исследования влияния фотооблучения и температуры на электрические и оптические свойства тонких  $In_2O_3$  пленок могут быть использованы при разработке газовых сенсоров на основе прозрачных проводящих оксидов. Синтезированные композитные  $Fe-In_2O_3$  и  $Fe_3O_4-ZnO$  прозрачные проводящие магнитные при комнатной температуре пленки могут быть использованы для создания новых устройств различного функционального назначения.

По формальным признакам, уровню научных и практических результатов представленная диссертационная работа удовлетворяет требованиям ВАК РФ, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор Тамбасов Игорь Анатольевич заслуживает присвоения искомой ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния.

Работа обсуждена на семинаре ИХХТ СО РАН. Протокол №1 от 25 сентября 2014 г.

Зав.лабораторией рентгеновских  
и спектральных методов анализа  
ИХХТ СО РАН, к.т.н.



А.М.Жижяев

## СПИСОК

### опубликованных научных и учебно-методических работ

Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт химии и химической технологии Сибирского отделения Российской академии наук

№ п/п	Наименование работы	Вид работы	Выходные данные	Соавторы
1	2	3	4	5
1	Formation of Bimetallic Au-Pd and Au-Pt Nanoparticles under Hydrothermal Conditions and Microwave Irradiation	статья	Langmuir. – 2011. – Vol. 27.– P. 11697-11703.	O.G.Belousov, N.V.Belousova, A.V.Sirotina, L.A.Solovyov, A.M.Zhyzhaev, S.M.Zharkov
2	Processing of detonation diamonds with metal-containing high-frequency arc plasma and their properties	статья	Fullerens, Nanotubes, and Carbon Nanostructures. – 2012. – Vol. 20. – №. 4-7. – P. 611-615.	G.N. Churilov, I.V.Osipova, N.G.Vnukova, G.A.Glushenko, E.A.Petrakovskaya, A.L.Kolonenko, A.S.Gidanov, Ye.V.Tomashevich, A.M.Zhyzhaev
3	X-ray photoelectron, Cu L3MM Auger and X-ray absorption spectroscopic studies of Cu nanoparticles produced in aqueous solution: The effect of sample preparation techniques	статья	Applied Surface Science. – 2012. – Vol. 258. – P. 8214-8221.	S.Saikova, S.Vorobyev, M.Likhatski, A.Romanchenko, S.Erenburg, S.Trubina, Yu.Mikhlin
4	Diffraction analysis of mesostructured mesoporous materials	статья	Chemical Society Reviews. – 2013. Vol. 42.– P. 3708-3720.	L.A.Solovyov
5	Structural properties and high temperatures spin and electronic transitions in GdCoO <sub>3</sub> : experiment and theory	статья	Physical Review B. – 2013. – Vol. 88. – P. 235105.	Yu.S.Orlov, L.A.Solovyov, A.S.Fedorov, A.A.Kuzubov, N.V.Kazak, V.N.Voronov, S.N.Vereshchagin, N.N.Shishkina, N.S.Perov, R.Yu.Babkin, K.V.Lamonova, Yu.G.Pashkevich, A.G.Anshits, S.G.Ovchinnikov

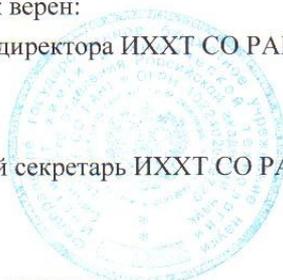
6	Gas permeation properties of hollow glass-crystalline microspheres	статья	RSC ADVANCES. – 2014. – V. 4. – P. 9997-10000.	E.V.Fomenko, E.S.Rogovenko, L.A.Solovyov, A.G.Anshits
7	Direct observation of liquid pre-crystallization intermediates during the reduction of aqueous tetrachloroaurate by sulfide ions	статья	Physical Chemistry Chemical Physics. – 2014. – V. 16. – P. 4538 – 4543.	Yu.L.Mikhlin, E.A.Vishnyakova, A.S.Romanchenko, S.V.Saikova, M.N.Likhatski, Yu.V.Larichev, F.V.Tuzikov, V.I.Zaikovskii, S.M.Zharkov

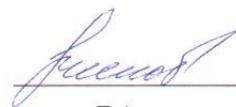
Список верен:

Вр.и.о.директора ИХХТ СО РАН

Ученый секретарь ИХХТ СО РАН

Печать организации



 Н.В.Чесноков  
Подпись с расшифровкой

 Е.А.Шор  
Подпись с расшифровкой