



ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ

**САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
АКАДЕМИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Ж.И. АЛФЕРОВА
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК**

194021, С.-Петербург, ул. Хлопина, 8, корп. 3, лит. А
Телефон (факс): (812) 297-2145 www.spbau.ru

УТВЕРЖДАЮ

Проректор по науке,

д. ф.-м. н., член-корр. РАН

А.Ю. Егоров



«28» июля 2022 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации на диссертационную работу

ТОМИЛИНОЙ ОЛЬГИ АНДРЕЕВНЫ

**«Влияние прямого и обратного перколяционного перехода на свойства
металлических сверхтонких плёнок»,**

представленную на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук по специальности

1.3.8 - Физика конденсированного состояния

Диссертационная работа О.А. Томиной посвящена исследованию влияния прямого и обратного перколяционного перехода в тонких металлических плёнках на их структуру, электропроводность и оптические характеристики, развитию модели прыжковой электронной проводимости неперколируемых металлических плёнок. Интерес к этим вопросам, помимо слабой изученности фундаментальных аспектов, относящихся к физике планарной перколяции-деперколяции и электропроводности nanoостровковых систем, связан применимостью структур, формирующихся при деперколяции, в катализе и фотонике. Дополнительно к исследованиям, относящихся к физике перколяционного перехода и свойствам тонких металлических пленок в окрестности порога перколяции, автором диссертации исследовано влияние размера формируемых по разработанной в рамках диссертационной работы методике металлических nanoостровков на их каталитические

свойства при релаксационном катализе газов и каталитическом синтезе углеродных нанотрубок.

Актуальность темы диссертации

Актуальность темы диссертации О.А. Томилиной определяется использованием nanoостровковых металлических структур в катализе, суперконденсаторах, гигантском комбинационном рассеянии и в катализе, включая каталитический рост нановискеров. Помимо этого, до настоящего времени остается нераскрытым на ряд вопросов, связанных с протеканием процессов перколяции-деперколяции тонких металлических пленок, проводимостью неперколированных наноразмерных металлических структур и их оптическими (включая плазмонные) характеристиками вблизи перколяционного порога. Диссертационное исследование О.А. Томилиной обеспечивает существенное продвижение в этом направлении. Таким образом, тематика представленной диссертационной работы «Влияние прямого и обратного перколяционного перехода на свойства металлических сверхтонких плёнок», которая вносит существенный вклад в выявление природы изменения физических свойств тонких пленок металлов при перколяционном-деперколяционном переходе в тонких металлических пленках, является **актуальной**.

Основные научные результаты, полученные автором, и их новизна

В итоге выполнения диссертационного исследования О.А. Томилиной получен ряд **новых** результатов, из которых, на наш взгляд, следует выделить следующие:

- 1) Впервые. показано, что при обратном перколяционном переходе в результате термоактивированной грануляции температурная зависимость проводимости может изменять тип проводимости с металлического (выше порога перколяции) на активационный (ниже порога перколяции), либо может иметь N -образный вид, связанный с необратимыми структурными изменениями в плёнке.
- 2) Впервые предложена активационная модель прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка, учитывающая форму потенциального барьера между островками, для описания особенности динамики изменения проводимости металлических плёнок ниже порога перколяции.

Степень обоснованности научных положений, результатов и выводов

Достоверность полученных в работе экспериментальных данных и обоснованность сформулированных на их основе научных положений определяется использованием отработанных методик синтеза исследуемых металлических структур, применением современных методов исследований, в частности, электронной и атомно-силовой микроскопии, применением адекватной измерительной аппаратуры для измерений

электрических и оптических характеристик образцов, а также воспроизводимостью полученных данных. Полученные О.А. Томилиной результаты и сделанные выводы **согласуются** с представленными в научной литературе и известными теоретическими оценками, там, где такое сопоставление возможно. Таким образом, выносимые на защиту положения и выводы работы в целом **сомнений не вызывают**.

Научная и практическая значимость полученных автором результатов

Значимость полученных автором результатов обусловлена тем, что

1. Диссертационное исследование вносит вклад в понимание физических механизмов, определяющих особенности электрических и плазмонных характеристик тонких пленок металлов вблизи перколяционного-деперколяционного перехода.
2. Полученные автором данные и разработанные методики обеспечивают проектирование и синтез тонкопленочных покрытий и nanoостровковых структур с заданными техническими характеристиками
3. Разработанные и изготовленные структуры представляют существенный интерес применения в ростовом и рекомбинационном катализе.

Рекомендации по использованию результатов и выводов диссертации

Полученные в диссертации результаты представляют интерес для специалистов, работающих в области синтеза, физики и диагностики сверхтонких пленок металлов и металлических nanoостровков, в области плазмоники и гетерогенного катализа. Результаты диссертации, в том числе методика формирования сверхтонких пленок с градиентом толщины, могут быть использованы на предприятиях, связанных с выращиванием и использованием nanoостровковых пленок, научных лабораториях соответствующего профиля и учебных организациях, осуществляющих подготовку специалистов в области физики конденсированных сред и физического материаловедения. В частности, сюда ОАО «Авангард», АО «Завод «Фиолент», АО «Пневматика», Севастопольский государственный университет и др. Представленные в диссертационной работе подходы и экспериментальные методики в настоящее время уже используются в учебном процессе в Крымском федеральном университете им. В.И. Вернадского.

Оформление диссертации, публикации и апробация

Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, раздела, содержащего основные результаты и выводы, и списка цитируемой литературы. В главе 1 представлен обзор литературы по теме диссертации, в главе 2 описываются использованные экспериментальные подходы и методики, в главах 3–5 представлены результаты выполненного исследования. Объем диссертации 136 страниц, включая 60 рисунков и 2

таблицы. Список литературы содержит 126 наименований. Работа написана логичным, доступным для понимания языком.

Диссертация оформлена в соответствии с требованиями ВАК РФ.

Материалы диссертации опубликованы в 26 печатных работах, в том числе в 9 статьях в рецензируемых изданиях, рекомендованных ВАК РФ. Содержание диссертации адекватно отражено в автореферате.

Основные результаты диссертации докладывались автором на международных и всероссийских научных конференциях.

Замечания по диссертации

Следует отметить, что диссертация хорошо построена логически, качественно иллюстрирована, в ней корректно используется терминология. К сожалению, в тексте достаточно высока концентрация ошибок и опечаток, например, на стр. 10 – «МинЕстерство», на стр 27 – «системы «плёнка-подлоДка», на стр.34 - «кулЛоновской блокадой», на этой же странице - «механизм преодоления барьера электронНом – это туннелирование», количество подобных мелких грамматических и пунктуационных дефектов соизмеримо с количеством страниц диссертации.

По диссертации следует сделать ряд замечаний:

1. В обзорной части диссертации на стр. 39 отмечено, что «...видно из рис. 1.11, для плазмонного резонанса при увеличении радиуса МНЧ происходит «синий» сдвиг резонансных частот». Что такое «синий» сдвиг частоты? Этот термин стандартно применяется при обсуждении длин волн. Если же «синим» автор называет сдвиг частоты к частотам, соответствующим синим длинам волн, то приведенное выше утверждение неверно - при увеличении размера наночастиц имеет место «красный», а не «синий сдвиг», что и соответствует рисунку 1.11.
2. В диссертации ни при описании метода «тонкой заслонки», применяемого автором для получения сверхтонких металлических пленок с градиентом толщины, ни при представлении экспериментальных результатов не представлены результаты каких-либо измерений координатных зависимостей толщины пленки. Эти данные, несомненно, существенны для использования этого метода. Также не указано, в каких условиях получены распределения nanoостровков, представленные на рисунках 2.5 – 2.9.
3. В работе приводятся достаточно подробные экспериментальные данные о распределении nanoостровков по размерам, полученные распределения сравниваются с распределениями Гаусса и Лифшица-Слэзова, оценивается асимметрия распределений. Однако остается неясной цель оценки асимметрии и отклонений распределений от указанных выше стандартных, поскольку далее не делается каких-либо выводов о физике приводящих к

формированию зарегистрированных в экспериментах распределений и об их влиянии на свойства nanoостровковых пленок. Далее, в том числе при моделировании электропроводности, эти данные также не используются.

4. На стр. 49 указано, что для контроля толщины покрытия использовался метод полного испарения осаждаемого материала (объемный метод). Определенный объем осаждаемого материала загружался в тигель и при полном испарении на подложке образовывался слой конденсата необходимой толщины». Как именно проводилась калибровка с учетом того, что не весь испаряемый металл оседает на подложке. Насколько точным является такой метод контроля?
5. При описании экспериментов по рекомбинационному катализу (подраздел 5.1) не указаны размеры nanoостровков на различных участках зоны «полутени» и их поверхностная концентрация, отмечен только общий характер изменений – уменьшение размеров nanoостровков при увеличении номера зоны. Это не позволяет связать эффективность катализа с размером и концентрацией наночастиц. Также неудачными являются рисунки 5.2 и 5.4, поскольку они не позволяют явным образом судить об эффективности процесса. В частности, необходимо подробное объяснение сделанного вывода о том, что существенная разница каталитической активности Pt и Pd имеется лишь для наиболее «толстого» участка зоны «полутени» (около 45%), в то время как для «тонкой» части эта разница существенно уменьшается (порядка 7,5%). Как именно получены значения 45% и 7.5%?
6. Заключение о формировании многослойных nanoуглеродных трубок на никелевых островках размером десятки нанометров не подтверждено экспериментально, в статье G. D. Nessim, на которую ссылается автор диссертации, просто отмечена возможность роста многослойных нанотрубок, что не дает оснований утверждать о реализации именно такого роста.
7. Вывод 7 «...при изменении структуры плёнок от островковой к сплошной тип плазмонного резонанса меняется с локализованного на поверхностный», представленный в разделе «Основные результаты и выводы», является тривиальным и не требует проведения каких либо исследований, изменение типа резонанса, зарегистрированное при «плазмонных» измерениях просто свидетельствует о корректности измерений.

Указанные замечания не снижают высокого уровня представленной для рассмотрения диссертационной работы.

Заключение

Диссертационная работа О.А. Томилиной является завершённой научно-квалификационной работой, содержащей новые результаты в области физики тонких

металлических пленок и наноструктур и представляющей выявленные общие закономерности процессов перколяции-деперколяции тонких пленок металлов, связи их электрических и оптических свойств со структурой. Работа имеет большое значение для развития физики nanoостровковых металлических структур и практическое значение для плазмоники и катализа. Полученные в работе результаты и выводы являются достоверными и обоснованными. Автореферат полностью отражает содержание диссертации.

Тематика выполненных О.А. Томилиной исследований соответствует паспорту специальности 1.3.9 – «Физика конденсированного состояния»: Пункт 1. «Экспериментальное изучение физической природы и свойств металлов и их сплавов, неорганических и органических соединений, диэлектриков и, в том числе, материалов световодов как в твердом (кристаллы, поликристаллы), так и в аморфном состоянии в зависимости от их химического, изотопного состава, температуры и давления».

Диссертационная работа Томилиной О.А. по форме и содержанию соответствует всем критериям, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, установленным Положением о порядке присуждения ученых степеней, утвержденным постановлением №842 Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. Автор диссертации Томилина О.А. заслуживает присуждения ей искомой ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.8 – «Физика конденсированного состояния».

Отзыв составлен на основании обсуждения диссертации и автореферата на научном семинаре лаборатории оптики гетерогенных структур и оптических материалов Федерального государственного бюджетного учреждения высшего образования и науки «Санкт-Петербургский национальный исследовательский Академический университет имени Ж.И. Алфёрова Российской академии наук».

Профессор, ученый секретарь, заведующий кафедрой физики и технологии наногетероструктур федерального государственного бюджетного учреждения высшего образования и науки «Санкт-Петербургский национальный исследовательский Академический университет имени Ж.И. Алфёрова Российской академии наук», д.ф.-м.н.



Липовский Андрей Александрович

194021 Санкт-Петербург, ул. Хлопина, д.8, корпус 3, лит. А, Федеральное государственное бюджетное учреждение высшего образования и науки «Санкт-Петербургский национальный исследовательский Академический университет имени Ж.И. Алфёрова Российской академии наук», телефон: (812) 297-21-45, факс: (812) 448-69-98, e-mail: office@spbau.ru