

ОТЗЫВ

оппонента Мостовщиковой Елены Викторовны
на диссертационную работу Томилиной Ольги Андреевны
на тему «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

Актуальность темы исследования.

В диссертационной работе Томилиной Ольги Андреевны приведены экспериментальные результаты исследования структурных, электропроводящих, оптических, плазмонных и каталитических свойств металлических сверхтонких плёнок при прямом и обратном перколяционном переходе.

Актуальность темы исследования обусловлена широким спектром применения тонкоплёночных материалов и структур на их основе. Тонкие плёнки являются базовым структурным элементом планарных технологий микроэлектроники, плазмонной и магнитоплазмонной сенсорики, субволновые покрытия используются в оптических системах, устройствах фотовольтаики, фотоники, спинтроники и т.д. Существенные изменения электрофизических, оптических и др. свойств тонкоплёночных покрытий наблюдаются при изменении структуры нанопокрывтия от островковой к сплошной и наоборот (перколяционный переход). Подробные исследования подобных переходных процессов в тонких плёнках с точки зрения фундаментальных и прикладных аспектов изменения их структурных, электропроводящих, оптических, плазмонных и каталитических свойств являются чрезвычайно актуальными, поскольку позволяют понять механизмы изменения физических свойств и установить условия получения пленок с оптимальными характеристиками для конкретных прикладных задач. Диссертационная работа Томилиной О.А. посвящена подобному детальному исследованию тонких металлических пленок на всех стадиях перколяционного перехода и демонстрирует систематические сравнительные результаты динамики изменения свойств исследуемых плёнок как при прямом, так и при обратном перколяционном переходе, а также демонстрирует некоторые аспекты прикладного применения островковых металлических пленок, что указывает на актуальность работы.

Объем и структура работы

Диссертация изложена на 136 страницах печатного текста, включает 60 рисунков и 2 таблицы. Основная часть диссертации состоит из вступления, пяти глав, выводов и списка литературы, включающего 126 наименований.

Во введении представлено обоснование актуальности темы, сформулированы цели и задачи исследования, отражены научная новизна и практическая значимость полученных результатов, описаны методы исследований, представлены основные

положения, выносимые на защиту, а также приведена информация об апробации работы и сведения о личном вкладе автора в работу.

Первая глава содержит обзор литературы по теме диссертации. В данной главе описаны существующие методики синтеза сверхтонких пленок методом конденсации из газовой фазы в вакууме и представлены основы теории перколяции и механизмы проводимости nanoостровковых пленок в окрестности порога перколяции. Приводится информация об особенностях электрофизических свойств металлических пленок при перколяционном переходе. Рассмотрены особенности возбуждения и наблюдения поверхностных плазмон-поляритонов и плазмонного резонанса в тонких пленках и наночастицах. Приведены литературные сведения о каталитических свойствах nanoостровковых пленок, а также о физических методах релаксационного и ростового катализа с использованием металлических наночастиц для синтеза других наноматериалов.

Вторая глава носит методологический характер, в ней подробно описаны применяемые в работе экспериментальные методы и методики получения сверхтонких и nanoостровковых металлических покрытий (в том числе с градиентом толщины) на подложках различного типа. Приведено описание оборудования для практической реализации описанных методов. Также подробно описано экспериментальное оборудование и методики исследования структурных, электрофизических, оптических, плазмонных и каталитических свойств полученных образцов металлических плёнок.

Третья глава посвящена результатам исследования структурных особенностей сверхтонких металлических плёнок, полученных в работе, при прямом и обратном перколяционном переходе. Исследована динамика прямого перколяционного перехода на всех его стадиях, что стало возможным исключительно благодаря оригинальной авторской методике синтеза градиентных пленок на примере пленок золота на диэлектрической подложке монокристаллического гадолиний-галлиевого граната или оксида кремния. Также на примере плёнки золота исследована временная и температурная динамика обратного перколяционного перехода, реализуемого при термической грануляции плёнки. Продемонстрирована пространственная форма металлических самоорганизующихся наночастиц ниже порога перколяции при конденсации плёнки и при её грануляции.

В четвертой главе описаны результаты исследования электрофизических, оптических и плазмонных свойств тонких металлических пленок при прямом и обратном перколяционном переходе. При анализе данных проводимости, измеряемой непосредственно в процессе напыления пленок, определены пороговые значения поверхностной концентрации металлической компоненты (порог перколяции) при прямом перколяционном переходе, а также определены значения энергии активации проводимости в островковой плёнке при обратном перколяционном переходе. Рассмотрены механизмы активационной проводимости островковых плёнок ниже порога перколяции с учётом туннелирования и объяснены особенности температурных зависимостей сопротивления тонких металлических пленок вблизи порога перколяции.

Из анализа изменений оптических свойств показано изменение оптического поглощения в тонких плёнках с резонансного плазмонного на объёмное при прямой перколяции и с объёмного поглощения на резонансное – при обратной перколяции. Также показано, что при перколяционном переходе изменяются условия возбуждения плазмонного резонанса в тонких металлических плёнках.

Пятая глава диссертационной работы содержит результаты исследования влияния размерных эффектов на каталитические свойства сверхтонких металлических плёнок в окрестности порога перколяции. Представлены результаты изучения рекомбинационного нанокатализа с использованием nanoостровковых пленок Pt и Pd. Осциляционный характера зависимости каталитической активности от размеров наночастиц островковой пленки и различие в каталитической активности между платиной и палладием объяснены в рамках зонной теории и динамики решетки твердого тела с учетом дискретности электронных и фононных спектров наночастиц.

В пятой главе также приведены результаты исследования влияния размера наночастиц Ni-катализатора на размерные параметры углеродных нанотрубок, синтезированных методом каталитического пиролиза углеводорода (этанола). Показано, что в зависимости от размера частиц катализатора наблюдаются три размерных диапазона синтеза углеродных нанотрубок: когда диаметр нанотрубок примерно равен диаметру катализатора, существенно меньше диаметра катализатора и, когда диаметр нанотрубок не зависит от диаметра катализатора, что связано с разным механизмом формирования углеродных нанотрубок.

В заключении тезисно перечислены основные результаты диссертации.

Научная новизна диссертационной работы

Научная новизна состоит в разработке методов изучения особенностей прямого и обратного перколяционного перехода тонких металлических пленок и получении новых данных об эволюции электрофизических, оптических свойств при указанных переходах, а также об особенностях каталитических свойств наночастиц островковых металлических пленок. В частности:

Проведен систематический анализ влияния размерных эффектов на комплекс структурных, оптических, плазмонных и каталитических свойств сверхтонких металлических плёнок с градиентом толщины, полученных методом «тонкой заслонки», что позволило установить и объяснить особенности изменения свойств при прямом и обратном перколяционном переходе.

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.

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.

Впервые продемонстрированы возможности исследования динамики прямого и обратного перколяционных переходов в сверхтонких металлических плёнках по изменению их оптических и плазмонных свойств.

Исследовано влияние размера металлических наночастиц на каталитические свойства nanoостровковых металлических пленок при реакции рекомбинации атомарного водорода и при росте углеродных нанотрубок. Впервые показано, что в зависимости от размера наночастиц катализатора существует три размерных диапазона синтеза углеродных нанотрубок.

Научная и практическая значимость работы состоит в получении новой информации о физической природе изменения свойств тонких металлических пленок при перколяционных переходах и в целом расширить представления в области нанотехнологий и физики тонких плёнок. Полученные данные позволят разрабатывать методы и условия получения материалов на основе тонких металлических пленок с требуемыми прикладными характеристиками для различных областей использования, например, для плазмоники, фотосенсорики или катализа.

Достоверность результатов и обоснованность выводов обеспечивается использованием современного оборудования и методик для исследований и согласованностью результатов, полученных в едином подходе. Основные результаты работы апробированы на многочисленных международных и всероссийских конференциях, защищаемые положения в полной мере опубликованы в 9 статьях, в журналах, соответствующих перечню ВАК и индексируемых в базах Scopus и Web of Science. Также автором получено авторское свидетельство на результат интеллектуальной деятельности в виде ноу-хау.

Оценка содержания и оформления диссертации

В целом диссертационная работа представляет собой единое исследование, объединенное одной целью. Следует отметить, что работа является экспериментальной и включает полный цикл от синтеза лабораторных образцов до их исследования и интерпретации полученных результатов. Это делает результаты, описанные в работе, особенно ценными с прикладной точки зрения. Не вызывает сомнения, что разработанные в рамках работы экспериментальные методики, установки, а также теоретические модели будут в дальнейшем успешно применены для научных исследований в данной области.

Диссертационная работа при прочтении создаёт благоприятное впечатление. Экспериментальные методы, методики и результаты, а также математические модели описаны подробно и доступно, аккуратно выполнены рисунки, схемы и графики, а также

чертежи экспериментальных установок. Материал изложен ясно и четко, анализ результатов проведен логично и последовательно.

Автореферат в полной мере отражает содержание диссертационной работы.

Следует отметить, что настоящая диссертация не лишена некоторого числа неточностей, грамматических и стилистических ошибок, которые, однако, не искажают смысл написанного и не мешают восприятию и пониманию.

При общей положительной оценке представленной диссертационной работы у официального оппонента возник ряд **вопросов и замечаний**:

1. В работе рассмотрен набор из шести металлических пленок (Au, Al, Ti, Pt, Pd, Ni), но каждая из них рассматривалась в разных главах для разных экспериментов. Хотелось бы узнать, можно ли сформулировать обобщенную информацию о критических толщинах, при которых происходит прямой или обратный перколяционный переход? Такая сводная информация, несомненно, была бы очень полезна.

2. На странице 47 диссертации идет упоминание про точность измерений толщины напыленных пленок: «повышение точности...», «... несмотря на высокую точность...». При этом никакой точности выше по тексту не приводится. Хотелось бы узнать, какова обсуждаемая точность. Какой точности достаточно, чтобы результаты, полученные из разных участков градиентной пленки, были надежными?

4. На странице 68 автор пишет: «Как видно из представленных на рис. 3.2 результатов, тип подложки оказывает влияние на структуру тонкопленочного покрытия, однако общие закономерности ... сохраняется», однако указанное различие не обсуждается. На мой взгляд, понимание влияния подложки было бы полезно при разработке методов получения пленок с конкретными техническими характеристиками.

5. Вопрос о процессе формирования nanoостровковой пленки при термоактивированной грануляции (отжиге). Как видно из рисунка 3.8, в процессе отжига появляются как отдельные nanoобласти, так и нарушается сплошность пленки, на поверхности которой эти nanoобласти формируются. Возникает вопрос, какие из этих двух объектов играют основную роль в процессах катализа, обсуждаемых в главе 5, и можно ли из полученных экспериментальных данных (за исключением данных электронной микроскопии) «увидеть» и nanoобласти, и отдельные части пленки?

Указанные замечания не носят принципиальный характер, не снижают общей ценности работы и не влияют на положительную оценку, а вопросы скорее вызваны интересом к представленным результатам. Считаю, что диссертация представляет собой законченную научно-исследовательскую работу, обладающую методической, фундаментальной и практической значимостью.

Таким образом, можно сделать заключение, что диссертационная работа Томилиной Ольги Андреевны на тему «Влияние прямого и обратного перколяционного перехода на свойства металлических сверхтонких плёнок» по актуальности, новизне, научному уровню и практической значимости полностью соответствует паспорту специальности 1.3.8 – Физика конденсированного состояния (пункты 1, 3, 6), и

удовлетворяет всем критериям, установленным в Положении о присуждении ученых степеней. Автор работы, Томилина Ольга Андреевна, заслуживает присуждения искомой ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.8 – Физика конденсированного состояния.

Оппонент:

Ведущий научный сотрудник лаборатории
магнитных полупроводников ИФМ УрО РАН
доктор физико-математических наук
Мостовщикова Елена Викторовна

« 30 » 11 2022 г.


подпись

Институт физики металлов имени М.Н. Михеева Уральского отделения РАН,
620108, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, д. 18, тел.: 8-982-713-16-55, e-mail:
mostovsikova@imp.uran.ru

Подпись Мостовщиковой Е.В. заверяю
И.о. учёного секретаря ИФМ УрО РАН



 Поволоцкая А.М.

30.11.2022