

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Спивак Юлии Михайловны на тему: «Атомно-молекулярный дизайн наноструктурированных материалов и наноконпозиций. Синтез, контроль технологии, свойства и применение», представленную на соискание ученой степени доктора технических наук по специальности 05.27.06 – «Технология и оборудование для производства полупроводников, материалов и приборов электронной техники».

Актуальность темы

За последнее десятилетие нанотехнология стала стратегическим направлением развития науки и техники. Современные тенденции в развитии материаловедения наноматериалов во многом связаны с усложнением состава и строения таких материалов, сборки их из нескольких компонентов (модулярный принцип построения), объединяющий достоинства нанообъектов разного класса (0D, 1D, 2D, 3D, фрактальность), иерархичность строения, наличие значительной доли гетероинтерфейсов. Развитие материаловедения в данном направлении позволяет получать новые свойства (или сочетания свойств) материалов, улучшать рабочие характеристики материалов, создавать приборы и устройства на новых принципах. Наноструктурированные материалы вызывают повышенный интерес в связи с перспективами практической реализации их уникальных свойств в микро- и наноэлектронике, разнообразных приборах и устройствах приборостроения, сенсорики, нанодиагностики, медицины и т.д. Для реализации потенциальных возможностей наноструктурированных материалов необходимо разработать технологические подходы к созданию таких материалов, изучению физико-химических и физико-технологических процессов при их формировании, а также требуется развитие методов исследования, эффективных для наноразмерных многокомпонентных материалов. В связи с этим, диссертационная работа Спивак Ю.М., направленная на разработку комплекса новых методов и подходов атомно-молекулярного дизайна наноструктурированных материалов и наноконпозиций, методов их диагностики на основе атомно-силовой микроскопии является, несомненно, актуальной, имеющей важное научное и практическое значение.

Новизна научных положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации

Полученные в работе научные результаты обладают научной новизной. Из наиболее важных на мой взгляд результатов необходимо отметить следующее.

1. Новизной обладает разработанный комплекс комбинированных методов на основе атомно-силовой микроскопии, позволяющий получать уникальную информацию об особенностях наноструктурирования оболочечных иерархических систем на основе пористых нанокристаллических халькогенидов свинца и твердых растворов на их основе, инкапсулированных в оболочках собственных оксидов. Впервые показана возможность определения локального состава оксидных фаз в таких системах методами на основе проводящей атомно-силовой микроскопии. Впервые визуализированы особенности внутреннего строения зерен сенсibilизированных слоев, обнаружено формирование пор, выделение преципитатов вблизи оксидной оболочки, протекающих при добавлении йода в шихту и в атмосферу при термообработке. Это в целом позволило получить новую информацию о процессах перекристаллизации, образования оболочечных наноструктур, управления пористостью и легированием внутри зерен и впервые обеспечило уникальную возможность контроля этих сложных взаимосвязанных процессов в реальных технологических процессах при изготовлении высоко эффективных фотоприемных и излучающих

иерархических приборных структур ИК-диапазона 1-5 мкм, работоспособных при комнатных температурах.

2. Новизной обладает подход к созданию тестовых образцов по измерению шероховатости в ангстремном диапазоне высот для атомно-силовой микроскопии за счет реализации кристаллических параметров анализируемых объектов. Это достигается путем использования энергии упругих деформаций на гетерогранице, активизации скольжения дислокаций несоответствия с образованием ступеней на поверхности с высотами, кратными высоте монослоя, что позволяет проводить более точную калибровку атомно-силового микроскопа, учитывать особенности взаимодействия зонд-образец (в том числе: адгезионное взаимодействие, упругую деформацию поверхности и т.п.), которое будет зависеть от природы исследуемого объекта. Предложенный подход реализован на гетероэпитаксиальных слоях $\text{PbTe}(111)/\text{CaF}_2/\text{Si}$, но может быть расширен и на другие материалы.

3. Предложенная методика снижения шума и построения вольт-амперных характеристик в материалах с низкими значениями констант упругости путем регистрации серии карт проводимости при последовательной вариации значений потенциала зонда АСМ с последующим их прецизионным совмещением и восстановлением вольт-амперных характеристик в любой точке поверхности. Это позволило выявлять особенности протекания тока в наноструктурах, эволюции каналов тока при увеличении значений потенциала и смене полярности, а также выявлять области с аномальными особенностями протекания тока, что в настоящее время чрезвычайно важно для материалов со сложным многофазным строением, включая мемристивные материалы.

4. Впервые установлен состав адсорбционных центров на поверхности пористого кремния $n\text{-por-Si}(111)$ в зависимости от плотности тока анодирования, обнаружена корреляция состава с величиной угла смачиваемости поверхности, что в дальнейшем учитывалось при инкорпорировании пористого кремния, применении для адресной доставки лекарств.

5. Предложен метод на основе модификации зондов атомно-силовой микроскопии, позволивший впервые определить особенности локального распределения адсорбционных центров на поверхности пористого кремния.

Степень обоснованности и достоверности результатов, научных положений, выводов, рекомендаций

Достоверность полученных результатов подтверждается актуальными технологическими методами и грамотным выбором условий получения, контроля качества и исследования структуры и свойств полученных образцов. В тех случаях, где сравнение возможно, полученные результаты находятся в согласии с результатами, представленными в мировой литературе.

Надежность полученных данных обеспечивается применением современных методов исследования, а именно методов оптической, атомно-силовой и электронной микроскопии, методов рентгеновской дифрактометрии, мультифотонной микроскопии, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, спектроскопии импеданса, ИК-спектроскопии и др., а также верификацией результатов исследования двумя и более методами, основанными на разных физических принципах работы.

Результаты работы широко апробировались на крупных российских и международных научно-технических конференциях. Результаты исследований и разработок опубликованы в авторитетных высокорейтинговых отечественных и зарубежных научных журналах. Автор неоднократно был приглашен на известные российские и международные конференции с пленарными докладами, что подтверждает признание полученных автором результатов среди специалистов.

Значимость результатов для науки и практики

Практическая значимость результатов диссертации связана с разработкой комплекса методик, обеспечивающих контроль над многофакторной технологией получения наноструктурированных ИК фотоприемников и ИК-излучателей. Разработанные методики на основе атомно-силовой микроскопии имеют важное практическое значение, так как могут применяться для диагностики не только новых разрабатываемых материалов, но и для материалов и приборных структур, промышленно получаемых в настоящее время (для реального сектора производства). Предложен способ диагностики потенциальных отказов приборов нанoeлектроники на основе многокомпонентных гетероструктур. Получены важные результаты для развития средств доставки лекарств в пористых наноконтейнерах.

Оценка содержания

Структура диссертации является общепринятой, отдельные ее части логически связаны, диссертация оформлена в соответствии с требованиями ВАК Министерства науки и высшего образования РФ. Диссертация состоит из введения, семи глав, заключения с основными результатами и выводами по работе, библиографического списка и приложения.

Во введении обоснована актуальность работы, определены цель и задачи диссертации, сформулирована научная новизна, практическая значимость полученных результатов и научные положения, выносимые на защиту.

В первой главе диссертационной работы рассмотрена концепция и обоснован атомно-молекулярный дизайн, обеспечивающий высокую эффективность фотоприемных и излучающих иерархических приборных структур ИК-диапазона на примере тройных полупроводниковых твердых растворов PbCdSe, легированных йодом. Приведены результаты разработок оригинальных методик для исследования физико-химических процессов, протекающих при наноструктурировании гетерофазных слоев халькогенидов свинца.

Во второй главе рассмотрены возможности решения проблемы метрики высот методами атомно-силовой микроскопии в субнанометровом диапазоне высот. При анализе рельефа в таком масштабе высот необходимо учитывать влияние сил взаимодействия зонда АСМ и поверхности, включая адгезионное взаимодействие, упругую деформацию поверхности, Ван-дер-Ваальсово, кулоновское, гидрофильное-гидрофобное взаимодействия и др. Приведен пример создания рельефных поверхностей на поверхности монокристаллических слоев теллурида свинца.

В третьей главе рассмотрены негативные эффекты, возникающие при регистрации вольт-амперных характеристик в материалах с низкими константами упругости. Предложена и апробирована новая методика установления вольтамперных характеристик в материалах с низкими значениями констант упругости. Обнаружен эффект квазианомального характера протекания тока (в противоположном направлении) в некоторых локальных областях в фотодиодных структурах с островковыми металлическими контактами In/PbTe (111)/CaF₂/Si при смене знака тестирующего потенциала на зонде АСМ. Предложена модель, объясняющая данный эффект. Применение этого эффекта открывает уникальные перспективы изучения начальных стадий возникновения оксидных фаз, а также исследования особенностей образования мемристорных структур.

Четвертая глава посвящена разработке функционального покрытия зонда АСМ с изменяющимися свойствами. Показано, что актуальным является разработка покрытия зонда АСМ, способного переключаться из проводящего состояния (сканирующая микроскопия сопротивления растекания, сканирующая микроскопия пьезоотклика, сканирующая микроскопия зонда Кельвина и др.) в диэлектрическое (контактная сканирующая емкостная

микроскопия, манипулирование в АСМ за счет действия электростатических сил («электростатический пинцет»), локальная зарядка поверхности («зарядовое письмо») и др.).

Пятая глава посвящена развитию технологических подходов по управлению архитектурой и дизайном пористых иерархических материалов на примере пористого кремния. Рассмотрены различные типы пористых матриц на основе пористого кремния как основы для создания гибридных нанокomпозиционных материалов и технологические подходы к их формированию. Показаны возможности дизайна пористой текстуры путем варьирования плотности тока анодирования, применения фотоэлектрохимического травления при освещении анодной стороны кремниевой пластины в процессе его электрохимического растворения в электролите на основе водного раствора фтороводорода.

В шестой главе рассмотрены актуальность и основные области применения нанокomпозиций с иерархическим строением пористой текстуры. Проанализированы проблемы, возникающие при инкорпорировании в такие материалы. Показаны ключевые параметры пористого кремния как материала-матрицы, для инкорпорирования Ag, Ni и его соединениями, а также металлсодержащими фуллеренолами. Приводятся подходы и результаты исследования свойств разрабатываемых нанокomпозиций и обсуждаются перспективные области их применения.

В седьмой главе рассмотрена концепция и основные тенденции в области атомно-молекулярного дизайна и архитектуры наночастиц пористого кремния и применения их для решения задач тераностики и адресной доставки лекарств. Проводится анализ основных типов современных платформ для тераностики и методов их синтеза. Проведен анализ современных решений, применяемых в различных областях медицины, а также краткое изложение современных тенденций и направлений развития тераностики, как части персонализированной медицины. Выделены тенденции в области разработки и применения гибридных наноплатформ на основе неорганических пористых наноматериалов. Рассмотрены основные технологические подходы и методики для инкорпорирования пористого кремния лекарственными субстанциями и вспомогательными веществами, а также методиками инкапсуляции пористых наночастиц.

В заключении перечислены основные выводы работы, которые являются новыми и имеют высокую научную и практическую ценность. Приведенные выводы имеют подтверждение в тексте диссертации.

Степень завершенности диссертации

Все поставленные в диссертации Спивак Ю.М. цели и задачи выполнены в полном объеме. Диссертация представляет собой завершенную научно-исследовательскую работу, содержащую новые результаты, имеющие важное научное и практическое значение для разработки комплекса новых методов и подходов для атомно-молекулярного дизайна иерархических наноматериалов и методов их диагностики на основе атомно-силовой микроскопии.

Использование результатов диссертационной работы

Полученные в работе результаты, рекомендации и выводы внедрены на следующих организациях:

- разработка и применение наночастиц пористого кремния в качестве дисперсных транспортных систем для доставки лекарственных средств, включая доставку ко внутреннему уху, оценки биосовместимости и биораспределению таких частиц, а также методики инкорпорирования контейнеров на основе наночастиц пористого кремния лекарственными субстанциями и флуорофорами в ФГБУ «НМИЦ им. В.А. Алмазова» Минздрава России (г. Санкт-Петербург);

- разработка и применение методики создания пористых контейнеров на основе наночастиц пористого кремния для создания дисперсных транспортных систем в НИИ ядерной физики им. Д.В. Скобельцина МГУ им. М.В. Ломоносова (г. Москва);
- новые методики контроля атомно-молекулярного дизайна наноматериалов с использованием методом сканирующей зондовой микроскопии в ООО «НТ-МДТ»;
- технологические особенности реализации и методы контроля структуры и свойств ИК-фотоприемников и излучателей внедрены и используются в АО «Восход»-КРЛЗ (г. Калуга);
- результаты по разработке методики диагностики потенциальных отказов приборов на основе многокомпонентных гетероструктур из-за упругих деформаций на интерфейсах на примере рНЕМТ транзисторов внедрены в АО «ОКБ-Планета» (г. Великий Новгород).

Соответствие автореферата основным идеям и выводам диссертации

В автореферате правильно отражено содержание диссертации, кратко изложены все основные результаты диссертационной работы. Выводы, представленные в автореферате, без расхождения согласуются с выводами в диссертации.

Публикация основных результатов.

По материалам диссертации опубликовано 133 работы, в том числе 33 научные статьи в рецензируемых изданиях, входящих в перечень рекомендованных ВАК РФ, 10 публикаций в зарубежных изданиях, индексируемых в базах WoS и Scopus, 7 патентов и свидетельств на программы ЭВМ, 19 учебных пособий и монографий.

Замечания по диссертационной работе

В качестве недостатков диссертационной работы можно отметить следующее.

1. Соискателем проведен большой объем экспериментальных исследований и аналитической работы в области атомно-молекулярного дизайна наноструктурированных материалов и наноконпозиций. Однако взаимосвязь глав в диссертации показана недостаточно четко.

2. Полученные в работе результаты, рекомендации имеют целый ряд интересных практических применений, внедрены и используются в ряде организаций. Однако, автору следовало бы указать акты об использовании и внедрении в приложении к диссертации.

3. Из текста диссертации остается неясным каким образом автор работы контролировал переход из режима силовой литографии в режим латерально-силовой микроскопии в методике сечения зерна фотоизлучающего слоя на основе соединения PbCdSe, легированного йодом.

4. Почему для исследования состава адсорбционных центров на поверхности пористого кремния выбран именно n-por-Si (111)? Каким независимым методом подтверждается состав адсорбционных центров на поверхности исследуемой серии?

5. В работе предложен новый подход и методика к инкорпорированию пористых материалов, и получены образцы пористого кремния, инкорпорированные Cu- и Ag-содержащими фуллеренолами, которые демонстрировали конкурентноспособные по сравнению с современными аналогами характеристики эмиссии (пороговая напряженность поля), но не приводятся сведения насколько воспроизводимы такие характеристики, быстро ли разрушается материал?

6. При том, что язык изложения материала в целом грамотный и ясный, в тексте диссертации имеются отдельные грамматические и стилистические ошибки.

Однако сделанные замечания не носят принципиального характера и не снижают научной и практической значимости диссертационной работы, не затрагивают научных положений и не влияют на достоверность полученных результатов.

Заключение

Ознакомившись с диссертацией, авторефератом и публикациями автора, считаю, что:

- тема диссертации Спивак Ю.М. «Атомно-молекулярный дизайн наноструктурированных материалов и наноконпозиций. Синтез, контроль технологии, свойства и применение» и ее содержание соответствуют пунктам 1, 3, 4, 6 области исследований специальности 05.27.06 – «Технология и оборудование для производства полупроводников, материалов и приборов электронной техники»;

- диссертационная работа Спивак Ю.М. по актуальности, научной новизне, уровню и значимости полученных теоретических и практических результатов, их достоверности, обоснованности выводов является завершенной научно-квалификационной работой, в которой содержится решение задачи разработки комплекса новых методов и подходов атомно-молекулярного дизайна наноструктурированных материалов и наноконпозиций, методов их диагностики на основе атомно-силовой микроскопии, имеющей важное значение для развития нанoeлектроники;

- диссертационная работа Спивак Ю.М. полностью соответствует требованиям утвержденного Правительством РФ положения № 842 от 24.09.2013 «О порядке присуждения ученых степеней» (в ред. Постановлений Правительства РФ от 21.04.2016 № 335, от 02.08.2016 № 748, от 29.05.2017 № 650, от 28.08.2017 № 1024), а автор диссертации Спивак Юлия Михайловна заслуживает присуждения ученой степени доктора технических наук по специальности 05.27.06 – «Технология и оборудование для производства полупроводников, материалов и приборов электронной техники».

Официальный оппонент,

Шерченков Алексей Анатольевич, доктор технических наук, профессор, почетный работник высшего профессионального образования Российской Федерации, профессор Института перспективных материалов и технологий НИУ МИЭТ.

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский университет «Московский институт электронной техники» (НИУ МИЭТ).

Адрес: 124498, г. Москва, г. Зеленоград, площадь Шокина, дом 1

Телефон: 8-906-065-19-02

e-mail: aa_sherchenkov@rambler.ru

«13» сентября 2022 г.

Алексей Анатольевич Шерченков

Подпись А.А. Шерченкова заверяю:
Ученый секретарь НИУ МИЭТ

А.В. Козлов

