

УТВЕРЖДАЮ

проректор по научной работе

РГГУ им. А. И. Герцена

Л.А. Цветкова

2018 г.



ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертационную работу Бурдюха Сергея Васильевича
«Модификация свойств оксидов ванадия методом плазменно-
иммерсионной ионной имплантации», представленную к защите на
соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по
специальности 01.04.04 – «физическая электроника».

Актуальность темы

Диссертационная работа посвящена исследованию закономерностей модификации фазового состава, структуры и физических свойств тонких пленок пентаоксида и диоксида ванадия при их легировании водородом методом плазменно-иммерсионной ионной имплантации(ПИИ). Кроме того, в работе проверена возможность модификации параметров переключательных структур на основе оксидов ванадия указанным методом при легировании другими элементами (на примере вольфрама).

В гидратированном пентаоксиде ванадия $V_2O_5 \cdot nH_2O$ ($n = 1,6-1,8$) наблюдается внутренний электрохромный эффект (ВЭХЭ) – изменение цвета материала под действием внешнего электрического поля без контакта с электролитом. Однако скорость окрашивания $V_2O_5 \cdot nH_2O$ является относительно небольшой. Для возможности практического применения

необходимо усиливать ВЭХЭ. Одним из способов ускорения окрашивания является дополнительное легирование пленок $V_2O_5 \cdot nH_2O$ водородом.

В диоксиде ванадия при температуре 340 К происходит фазовый переход металл-полупроводник (ФПМП). Данный эффект может применяться в переключательных устройствах. Легирование VO_2 различными металлами и водородом позволяет управлять температурой ФПМП и, соответственно, параметрами S-образной ВАХ. Кроме того, исследование ФПМП в диоксиде ванадия, легированном водородом или металлами с валентностью больше 4 (например, W^{6+}), имеет большое значение с точки зрения дальнейшего понимания механизма перехода.

В пленках пентаоксида ванадия в результате электрической формовки образуется канал, состоящий из диоксида ванадия с ФПМП. Таким образом создается элемент с эффектом переключения, а легирование исходной пленки $V_2O_5 \cdot nH_2O$ вольфрамом позволяет после электроформовки минимизировать статистический разброс величины порогового напряжения V_{th} , что важно для практических применений оксиднованадиевых переключателей.

Всё вышесказанное позволяет сделать вывод о том, что легирование пленок оксидов ванадия представляет несомненный интерес, так как оно позволяет усиливать ВЭХЭ, а также менять параметры ФПМП и переключения в широких пределах.

В работе впервые для осуществления модификации пленок оксидов ванадия применялся метод плазменно-иммерсионной ионной имплантации, лишенный многих недостатков «стандартных» методов легирования.

Основные результаты, полученные автором, их новизна

Научная новизна диссертации определяется тем, что в ней

1. Впервые предложен подход к увеличению быстродействия электрохромных индикаторов на основе пентаоксида ванадия посредством гидрирования отдельных его областей и метод реализации этого подхода – плазменно-иммерсионная ионная имплантация.

2. Разработана модель, описывающая кинетику электрохромного окрашивания в структурах на основе гидратированного пентаоксида ванадия
3. Выявлено влияние легирования водородом и вольфрамом пленок $V_2O_5 \cdot 1.8 H_2O$ на функциональные свойства переключательных структур на основе этого материала
4. С помощью РСА, ЯМР, ТГА, КРС получены новые данные о структуре, составе, электрофизических и оптических свойствах оксидов ванадия, легированных методом плазменно-иммерсионной ионной имплантации.

Практическая значимость работы определяется тем, что полученные в ней экспериментальные результаты способствуют развитию представлений о физике явлений ВЭХЭ в гидратированном пентаоксиде ванадия и ФПМП в диокside ванадия. Результаты исследований могут служить экспериментальной базой для разработки безэлектролитных электрохромных индикаторов нового поколения на основе V_2O_5 , переключательных сэндвич-структур металл- VO_2 -металл со стабильными, воспроизводимыми и регулируемыми с помощью легирования пороговыми параметрами, а также других устройств и приборов оксидной электроники на основе диоксида ванадия. Разработанный метод ГИИИ может использоваться для поверхностного легирования пленок на заданную глубину различными химическими элементами для направленного изменения свойств пленок.

Оформление диссертации, публикации и аprobации

Диссертация оформлена в соответствии с требованиями Высшей аттестационной комиссии Российской Федерации и состоит из введения, четырех глав, заключения и списка литературы.

Во введении обоснованы актуальность и цели исследования, сформулированы положения, выносимые на защиту.

Первая глава представляет собой аналитический обзор литературы по теме исследования. Описываются свойства оксидов ванадия. Основное внимание уделено диоксиду и пентаоксиду ванадия. Рассмотрены механизмы фазового перехода металл-полупроводник в VO_2 , приведены модели, объясняющие данный эффект. Описывается эффект переключения в МОМ структурах на основе диоксида ванадия, влияние легирования W на параметры переключения. Рассматривается ксерогель оксида ванадия (V), способы его получения, структура и свойства. Особое внимание уделено электрохромному эффекту. Описываются физические принципы ПИИИ, требования к экспериментальному оборудованию, а также примеры существующих установок.

Во второй главе описываются технологии получения образцов, методики экспериментальных исследований, а также созданная установка для ПИИИ.

Третья глава посвящена экспериментальному исследованию влияния имплантации водорода и вольфрама на свойства пленок диоксида ванадия и гидратированного пентаоксида ванадия. Описано влияние имплантации водорода на электрофизические свойства и структуру пленок диоксида ванадия. Представлены результаты экспериментов по усилению внутреннего электрохромного эффекта в пленках гидратированного пентаоксида ванадия с помощью ПИИИ. Влияние гидрирования на структурные и оптические свойства пленок, а также на параметры внутреннего электрохромного эффекта было исследовано такими методами как рентгеноструктурный анализ, оптическая спектроскопия, спектроскопия комбинационного рассеяния, ЯМР анализ, термогравиметрический анализ и др.

Описаны результаты изучения влияния имплантации водорода и вольфрама на эффект переключения в структурах на основе $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

В четвертой главе с помощью теории электрохимической импедансометрии осуществлен анализ кинетики тока в пленках гидратированного пентаоксида ванадия, дано теоретическое объяснение усиления явления внутреннего

электрохромного эффекта при имплантации водорода. Делается вывод, что скорость электрохромного окрашивания увеличивается вследствие увеличения фарадеевского тока и коэффициента диффузии.

В заключении формулируются основные результаты. Список литературы содержит 201 наименование.

Автореферат полностью отражает содержание диссертации.

Работа написана на хорошем профессиональном языке, а полученные результаты представлялись на всероссийских и международных конференциях.

По теме диссертации опубликовано 9 печатных работ, в том числе 4 из списка ВАК, включая 4 из БД Scopus, 5 тезисов докладов в материалах конференций.

Обоснованность научных положений результатов и выводов, полученных диссидентом в данной работе, подтверждается их самосогласованностью и воспроизводимостью. Достоверность научных исследований подтверждается адекватностью экспериментальных методик поставленным задачам и использованием современного научного оборудования для получения экспериментальных результатов; согласием полученных результатов с литературными данными; соответствием результатов теоретическим расчетам.

Вместе с тем, по диссертации можно отметить некоторые замечания:

1. В диссертации, защищаемой на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук, в целевых установках следовало бы более взвешенно сочетать задачи физического и технологического характера.
2. Остается неясным сравнивались ли результаты моделирования распределения водорода в пленках оксидов ванадия с

экспериментальными данными, и если это делалось, то каков результат этого сопоставления.

3. Вызывает вопрос различие погрешностей в определении содержания разных химических элементов при использовании метода микрозондового анализа.
4. Следовало бы более подробно охарактеризовать перспективы практических применений полученных в диссертационном исследовании результатов.

Рекомендации по использованию результатов и выводов диссертационной работы

Предложенный автором метод ПИИИ может быть рекомендован для проведения научных исследований по модификации свойств поверхности различных материалов в учреждениях Министерства образования и науки Российской Федерации, в частности: СПбГЭТУ «ЛЭТИ», СПбГУТ им. проф. М. А. Бонч-Бруевича, РГПУ им. А. И. Герцена, Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, МГУ им. М. В. Ломоносова.

Предложенный метод усиления ВЭЭХ в пленках гидратированного пентаоксида ванадия может быть рекомендован предприятиям электронной промышленности для разработки нового поколения безэлектролитных электрохромных индикаторов, а предложенные методы легирования пленок диоксида ванадия водородом и вольфрамом могут быть рекомендованы для разработки переключательных сэндвич-структур металл-VO₂-металл со стабильными, воспроизводимыми и регулируемыми с помощью легирования пороговыми параметрами.

Заключение

Диссертация является законченным научным трудом. Приведенные выше замечания не снижают теоретической и практической значимости рассматриваемой диссертации по исследованию модификации оксидов

ванадия. Результаты работы опубликованы в рецензируемых журналах, докладывались на российских и международных научных конференциях. Автореферат достаточно полно отражает содержание диссертации.

Диссертационная работа Бурдюха Сергея Васильевича «Модификация свойств оксидов ванадия методом плазменно-иммерсионной ионной имплантации» соответствует специальности 01.04.04 – «Физическая электроника» по актуальности тематики, научному содержанию, новизне и практической значимости.

Диссертация соответствует профилю совета Д 212.190.06 и полностью отвечает требованиям п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. № 842. Автор диссертации, Сергей Васильевич Бурдюх, заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.04 –«Физическая электроника».

Доклад С. В. Бурдюха заслушан на семинаре НИИ физики РГПУ им А. И. Герцена. Отзыв составил профессор кафедры теоретической физики и астрономии, директор центра коллективного пользования «Атомно-силовая микроскопия и вакуумное напыление» НИИ физики РГПУ им. А. И. Герцена, доктор физико-математических наук Пронин Владимир Петрович.

Отзыв обсужден и одобрен на заседании НИИ физики РГПУ им. А. И. Герцена 16 мая 2018 года (протокол № 27/18-2018).

Директор НИИ физики
РГПУ им. А. И. Герцена,
доктор физико-математических
наук, профессор

РГПУ им. А. И. ГЕРЦЕНА
подпись Ю. А. Гороховатский

удостоверяю «17 МАЙ 2018» 20 года
Отдел персонала и социальной работы
управления кадров и социальной работы



Ю. А. Гороховатский