

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ  
**ИНСТИТУТ ХИМИИ И ТЕХНОЛОГИИ РЕДКИХ ЭЛЕМЕНТОВ  
 И МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ ИМ. И.В. ТАНАНАЕВА**  
**КОЛЬСКОГО НАУЧНОГО ЦЕНТРА РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК**  
**(ИХТРЭМС КНЦ РАН)**

Академгородок, 26а, Апатиты, Мурманская обл., 184209  
 Факс (815 55) 6-16-58, тел. (815 55) 79-549, 75-295  
 E-mail [office@chemy.kolasc.net.ru](mailto:office@chemy.kolasc.net.ru)  
 ОКПО 04694169, ИНН 5101100177, ОГРН 1025100508597

17.11.2013 № 17692-2171

На № \_\_\_\_\_ от \_\_\_\_\_

«УТВЕРЖДАЮ»

Директор Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева Кольского научного центра Российской академии наук (ИХТРЭМС КНЦ РАН), академик В.Т. Калинин



11 2013 г.

**ОТЗЫВ**

**ведущей организации**  
**о диссертации Кириенко Дмитрия Александровича**  
**«Переключение и электрохромный эффект в нано- и микроструктурах на основе оксидов переходных металлов», представленной на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности**  
**01.04.04 – физическая электроника**

Диссертационная работа Д.А.Кириенко посвящена созданию физико-химических основ синтеза и разработке методик получения пленочных нано- и микроструктур на основе оксидов ванадия и вольфрама, обладающих резистивным переключением и электрохромизмом, а также комплексному исследованию их структуры и физических характеристик. Автором также разработана конструкция и создан электрохромный оптический индикатор на основе оксида вольфрама и электронный переключатель на основе оксида ванадия.

Наиболее значимые научные и практические результаты диссертационной работы.

**Актуальность работы** состоит в том, что для развития элементной базы современных электронных устройств важным является разработка и создание материалов, обладающих качественно новыми свойствами. Создание пленочных материалов с нано- и микроструктурами на основе оксидов переходных металлов является в настоящее время перспективным научным направлением в области физической электроники и физического материаловедения. В таких материалах наблюдается ряд интересных и практически важных явлений: фазовый переход металл-полупроводник электрохромный эффект, явления переключения. Эти явления могут быть использованы для создания запоминающих и сенсорных устройств, высокочастотных транзисторов, индикаторных систем с высокой контрастностью, пленочных интерферометров, датчиков температуры и т.п. Для оксидов ванадия характерно также явление переключения, связанное с развитием токовых неустойчивостей в сильных электрических полях, приводящих к появлению на вольтамперных характеристиках участков с отрицательным дифференциальным сопротивлением (ОДС). В настоящее время актуальны разработки устройств отображения информации (дисплеи) на основе электрохромных пленочных устройства, которые имеют высокий контраст изображения, широкий угол обзора, невысокое потребление электроэнергии. Такие устройства можно создать, в том числе, на основе пленочных структур триоксида вольфрама. Неординарные свойства оксидов ванадия и вольфрама обусловлены спецификой поведения их d-электронов и в общем случае хорошо изучены. Однако физико-химические процессы получения конкретных тонкопленочных нано- и микроструктур на основе оксидов ванадия и вольфрама, структурные особенности пленок, определяющие качество физических характеристик материалов, все еще не ясны и требуют дальнейших комплексных исследований. Необходимо отметить также, что решаемые в диссертации физико-химические и конструкционные задачи важны для создания технологий получения и модификации материалов под нужды конкретных потребителей. Таким образом, задача получения, исследования структуры и физических характеристик тонкопленочных нано- и микроструктур на основе оксидов ванадия и вольфрама является, несомненно актуальна в научном плане и обладает большой практической значимостью.

**Научная новизна** работы определяется как актуальностью решаемых в диссертации задач, так и ее декларированными целями. К элементам научной новизны данной работы, несомненно, относятся комплексные исследования влияния условий синтеза пленок диоксида ванадия с нано- и микроструктурами из ацетилацетоната ванадила на параметры резистивного переключения и фазового перехода металл-полупроводник. Убедительно продемонстрирована применимость модели движения вязкой капельной жидкости в сильном электростатическом поле для описания процессов формирования наноструктур в пленках. Кроме того, автором разработана конструкция оптического индикатора на основе электрохромного оксида вольфрама и предложено теоретическое

объяснение принципов ее работы, включающее совмещение электрохимического и электрооптического механизмов изменения коэффициента пропускания.

**Практическая значимость** работы заключается в следующем. Автором разработана золь-гель методика нанесения пленок диоксида ванадия, которая может быть использована в технологии и на практике при изготовлении конкретных устройств. Информация об эффектах резистивного переключения в структурах на основе оксидов ванадия и вольфрама перспективна для использования в современных устройствах памяти. Предложенный в работе метод синтеза нанонитей оксида ванадия из ацетилацетоната ванадила может найти применение в энергетике и молекулярной электронике. Разработанные автором оптические ячейки, способные изменять коэффициент пропускания под действием электрического поля, могут быть использованы в системах индикации и отображения информации.

**Основные положения, выносимые на защиту** сформулированы четко и грамотно.

Диссертация содержит титульный лист, оглавление, введение, четыре главы, заключение и список литературы, насчитывающий 120 наименований.

**Во введении** сформулированы: актуальность, цель работы, задачи, которые необходимо было решить для достижения поставленных целей, научная новизна, практическая значимость работы, основные положения, выносимые на защиту. Дана информация об апробации работы, о публикациях и личном вкладе автора, также о структуре и объеме диссертации.

**Первая глава** является литературным обзором. В ней дана исчерпывающая информация об особенностях структуры и физико-химических свойствах оксидов переходных металлов. Подробно описан фазовый переход металл-полупроводник и эффекты переключения. Описаны золь-гель технологии получения пленок. Особое внимание уделено обзору экспериментальных и теоретических исследований процесса электроспиннинга для получения нанонитей и описанию явления электрохромного эффекта в оксидах переходных металлов. Последний раздел литературного обзора посвящен выводам, постановке и конкретизации диссертационных задач. Анализ литературных данных сделан грамотно, на высоком уровне.

**В главе 2** подробно описаны способы получения пленочных образцов и нанонитей для исследований, а также методики экспериментальных исследований их структуры, состава, морфологии, толщины и других свойств методами рентгенофазового анализа, атомно-силовой микроскопии, электрофизических измерений. Описаны созданные автором оригинальная установка для исследований температурных зависимостей электросопротивления пленок и электрохромная оптическая ячейка на основе оксида вольфрама.

**Глава 3** посвящена исследованию структуры и фазового состава тонких пленок и структур на основе оксида ванадия, полученных диссертантом. Подробно обсуждаются результаты рентгенофазового анализа и электрофизических измерений пленок. Автором

убедительно показано, что наибольшее влияние на фазовый состав и структуру пленок оказывает этап восстановительного отжига. В этой связи для управления структурой пленки на завершающем этапе ее получения автором был разработан специальный ступенчатый режим отжига. В главе 3 содержатся также результаты аналитического исследования процессов переключения в полученных структурах. Убедительно показано, что процессы переключения хорошо описываются моделью критической температуры. Заслуживают внимания результаты исследований влияния условий синтеза на параметры нанонитей основе оксида ванадия. Автором выполнено достаточно сложное численное моделирование условий формирования нанонитей методами нестационарной электрогидродинамики свободных струй вязкой капельной жидкости с конечной электропроводностью. Полученные теоретические результаты хорошо согласуются с экспериментальными.

**В главе 4** содержатся результаты исследований оптических и электрооптических параметров электрохромной ячейки на основе оксида вольфрама, разработанной диссертантом. Дан подробный анализ фотоэлектрохимических характеристики оптической ячейки. Описан механизм окрашивания-обесцвечивания под действием электрического поля и методы оптимизации оптических и электрических характеристик ячейки, проанализированы условия долговечности ячейки.

**В заключении** сформулированы основные результаты и выводы диссертационной работы.

Подводя итог, можно сказать следующее. Диссертация А.Д. Кириенко «Переключение и электрохромный эффект в нано- и микроструктурах на основе оксидов переходных металлов» представляет собой научное исследование высокого уровня. Диссертацию характеризует четкость в описании экспериментальной аппаратуры и методик, в описании и анализе результатов экспериментов, выполненных диссертантом. Теоретическое осмысливание полученных результатов их обсуждение сделаны на высоком уровне. Выдвигаемые автором научные представления и выводы подробно аргументированы, сформулированы кратко, их достоверность и новизна не вызывают сомнения.

**Достоверность** научных положений, выводов и рекомендаций диссертации Д.А. Кириенко подтверждается также корректностью постановки научных задач, физического эксперимента, комплексным характером исследований, а также согласованностью результатов, полученных модельными расчетами, с экспериментальными данными. Данные, полученные в диссертации, хорошо согласуются с результатами, имеющимися в литературе и результатами, полученными другими исследователями. Д.А. Кириенко проявил себя физиком-экспериментатором хорошего уровня с хорошей математической подготовкой, а также как грамотный химик.

### Замечания.

1. Представляется недостаточно обоснованным утверждение автора о том, что полученные плёнки состоят из монофазного  $\text{VO}_2$ . Следовало для определения фазового состава пленок, помимо рентгенофазового анализа, привлечь другие методы, например, методы колебательной спектроскопии.

2. В диссертации приведены математические выкладки, формулы, уравнения. Следует указать литературные источники, из которых они заимствованы.

3. При выполнении работы получены результаты, подлежащие патентованию. Целесообразно патентовать разработанные технические решения.

Сформулированные замечания не влияют на основные выводы диссертации и не снижают в целом высокую оценку диссертационной работы.

Диссертация «Переключение и электрохромный эффект в нано- и микроструктурах на основе оксидов переходных металлов» полностью удовлетворяет требованиям пункта 7 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор, Д.А. Кириенко, заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.04 – Физическая электроника

Диссертация доложена Д.А.Кириенко и обсуждена на заседании материаловедческой секции Ученого совета Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева Кольского научного центра Российской академии наук 5 ноября 2013 г. Протокол заседания №1 от 05.11.2013.

Отзыв подготовили:

Заведующий лабораторией химии и технологии редкоземельного сырья Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева Кольского научного центра РАН, доктор технических наук



Локшин Эфроим Пинхусович

Заведующий сектором твердотельных материалов акусто- и оптоэлектроники лаборатории материалов электронной техники Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химии и технологии редких элементов и минерального сырья им.И.В. Тананаева Кольского научного центра РАН, доктор технических наук



Палатников Михаил Николаевич